



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>A61K 7/00, 7/09</b>		<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/58099</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>18. November 1999 (18.11.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP99/05785</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>10. August 1999 (10.08.99)</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 30 769.5 3. Juli 1999 (03.07.99) DE		<b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> <b>4. Mai 2000 (04.05.00)</b>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG [DE/DE]; Hohenzollernring 127, D-22763 Hamburg (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MÜLLER, Burkhard [DE/DE]; Kiefernweg 18, D-21075 Hamburg (DE). KNAPPE, Thorsten [DE/DE]; Schiffzimmerer Weg 5 d, D-22301 Hamburg (DE). MANNECK, Hartmut [DE/DE]; Tannenredder 39, D-23627 Groß Grönnau (DE). BICHELS, Dirk [DE/DE]; Dockenhudener Strasse 21, D-22587 Hamburg (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> STEVERMANN, Birgit; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).			

**(54) Title:** METHOD FOR PERMANENTLY SHAPING KERATIN FIBRES, AND AGENTS**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR DAUERHAFTEN VERFORMUNG KERATINISCHER FASERN UND MITTEL**(57) Abstract**

A method for permanently shaping keratin fibres, whereby said keratin fibres are treated with an aqueous preparation of a keratin-reducing substance before and/or after mechanical shaping, initially rinsed after an exposure period, subsequently fixed with an aqueous preparation of an oxidizing agent, rinsed after another exposure period and optionally subjected to post-treatment. The inventive method is particularly efficient and mild acting when at least one of the two aqueous preparations or the first rinse takes the form of a two-phase or multiphase system containing at least one oil ingredient and/or at least one alcohol that can only be mixed with water to a limited degree and which is transformed into a homogenous system so that it can be applied to the fibres by means of mechanical movement.

**(57) Zusammenfassung**

Ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült und gegebenenfalls nachbehandelt, ist besonders wirksam und schonend, wenn mindestens eine der beiden wäßrigen Zubereitungen oder die erste Spülung in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

**„Verfahren zur dauerhaften Verformung keratinischer Fasern und Mittel“**

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, durch reduktive Spaltung und erneute oxidative Knüpfung von Disulfidbindungen des Keratins sowie für dieses Verfahren geeignete Mittel.

Die dauerhafte Verformung von Keratinfasern wird üblicherweise so durchgeführt, daß man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit der wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz und spült nach einer Einwirkungszeit mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung. In einem zweiten Schritt behandelt man dann die Faser mit der wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels. Nach einer Einwirkungszeit wird auch dieses ausgespült und die Faser von den mechanischen Verformungshilfsmitteln (Wickler, Papilloten) befreit.

Die wäßrige Zubereitung des Keratinreduktionsmittels ist üblicherweise alkalisch eingestellt, damit zum einen genügender Anteil der Thiolfunktionen deprotoniert vorliegt und zum anderen die Faser quillt und auf diese Weise ein tiefes Eindringen der keratinreduzierenden Substanz in die Faser ermöglicht wird. Die keratinreduzierende Substanz spaltet einen Teil der Disulfid-Bindungen des Keratins zu -SH-Gruppen, so daß es zu einer Lockerung der Peptidvernetzung und infolge der Spannung der Faser durch die mechanische Verformung zu einer Neuorientierung des Keratingefüges kommt. Unter dem Einfluß des Oxidationsmittels werden erneut Disulfid-Bindungen geknüpft, und auf diese Weise wird das Keratingefüge in der vorgegebenen Verformung neu fixiert. Ein bekanntes derartiges Verfahren stellt die Dauerwell-Behandlung menschlicher Haare dar.

Dieses kann sowohl zur Erzeugung von Locken und Wellen in glattem Haar als auch zur Glättung von gekräuselten Haaren angewendet werden.

Eine negative Begleiterscheinung der so durchgeföhrten Dauerwellung des Haares ist aber häufig ein Versprüden und Stumpfwerden der Haare. Weiterhin werden in vielen Fällen auch andere Eigenschaften wie Naß- und Trockenkämmbarkeit, Griff, Geschmeidigkeit, Weichheit, Glanz und Reißfestigkeit in ungewünschter Weise beeinflußt.

Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, hier für Abhilfe zu sorgen.

Eine entsprechende Modifizierung der reduzierenden Lösung führt zu in der Regel nicht befriedigenden Welleistungen. Die Zugabe bekannter Zusätze wie Strukturanten, Polymere, Filmbildner und vernetzende Harze oder die neutrale bis schwach saure Einstellung der Zubereitung kann die Schädigung des Haares zwar verringern, jedoch bleibt das Haar in seiner Struktur mehr oder weniger geschwächt. Die pflegende Behandlung der Haare durch weitere Nachbehandlungen kann zwar die Haareigenschaften wieder verbessern, erfordert jedoch zusätzlichen Zeitaufwand und in der Regel die Verwendung mindestens eines weiteren Mittels.

Es bestand daher weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren der dauerhaften Verformung von Keratinfasern zu finden, bei welchem die genannten unerwünschten Nebenwirkungen weiter reduziert oder ganz ausgeschlossen werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften verformter Keratinfasern, wie verbesserte Kämmbarkeit und Avivage, dadurch erreicht wird, daß mindestens ein während des Verformungsverfahrens eingesetztes Mittel mehrphasig formuliert ist und spezielle Verbindungen enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach

einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült und gegebenenfalls nachbehandelt, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden wäßrigen Zubereitungen oder die erste Spülung in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.

Im weiteren werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- "Wellmittel" für die wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz,
- "Zwischenspülung" für die erste Spülung und
- "Fixiermittel" für die wäßrige Zubereitung des Oxidationsmittels.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das Wellmittel, die Zwischenspülung und/oder das Fixiermittel in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems formuliert. Erfindungsgemäß eingesetzte Zwei- und Mehrphasensysteme sind Systeme, bei denen mindestens zwei separate, kontinuierliche Phasen vorliegen. Beispiele für solche Systeme sind Zubereitungen, die folgende Phasen aufweisen:

- eine wäßrige Phase und eine nichtwäßrige Phase, die separat voneinander vorliegen
- eine wäßrige Phase und zwei nichtwäßrige, miteinander nicht mischbare Phasen, die jeweils separat vorliegen
- eine Öl-in-Wasser-Emulsion und eine davon separiert vorliegende nichtwäßrige Phase
- eine Wasser-in-Öl-Emulsion und eine davon separiert vorliegende wäßrige Phase.

Keine Zwei-Phasensysteme im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Systeme, bei denen nur eine kontinuierliche Phase vorliegt, wie z. B. reine Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, Zwei- oder Mehrphasensysteme aufweisenden Mittel entfalten ihre volle Wirkung aber nur dann, wenn sie in homogener Form auf die Keratinfaser aufgebracht werden. Dazu werden die Mittel durch

mechanische Einwirkung, z. B. einfaches Schütteln des sie enthaltenden Behälters mit der Hand, in homogene Systeme überführt. Um ein homogenes Auftragen auf die Keratinfaser sicherzustellen, muß dieser homogene Zustand für eine ausreichende Zeit erhalten bleiben, bevor sich die einzelnen Phasen wieder ausbilden. Für die erfindungsgemäße Lehre hat es sich als ausreichend erwiesen, wenn dieser homogene Zustand mindestens 20 Sekunden, insbesondere mindestens 30 Sekunden, stabil ist, bevor für den Betrachter wieder eine Grenzschicht und somit die Ausbildung der einzelnen Phasen erkennbar wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Zwei- und Mehrphasensysteme enthalten neben Wasser zwingend mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol.

Erfindungsgemäß geeignete Ölkomponenten sind prinzipiell alle Öle und Fettstoffe sowie deren Mischungen mit festen Paraffinen und Wachsen. Bevorzugt sind solche Ölkomponenten, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner 1 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,1 Gew.-% beträgt. Der Schmelzpunkt der einzelnen Öl- oder Fettkomponenten liegt bevorzugt unterhalb von etwa 40 °C. Ölkomponenten, die bei Raumtemperatur, d. h. unterhalb von 25 °C flüssig sind, können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein. Bei Verwendung mehrerer Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. festen Paraffinen und Wachsen ist es in der Regel jedoch auch ausreichend, wenn die Mischung der Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. Paraffine und Wachse diesen Bedingungen genügt.

Eine bevorzugte Gruppe von Ölkomponenten sind pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Aprikosenkernöl, Avokadoöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalg sowie synthetische Triglyceridöle.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß einsetzbarer Ölkomponenten sind flüssige Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-

Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind Fettsäure- und Fettalkohol-ester. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethyl-hexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Glycerin, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropyl-myristat, Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat.

Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacetat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykoldi-caprylat erfundungsgemäß verwendbare Ölkomponenten dar, ebenso komplexe Ester wie z. B. das Diacetyl-glycerinmonostearat.

Erfundungsgemäß verwendbare, ebenfalls bevorzugte Ölkomponenten sind schließlich auch Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte DC 344 und DC 345 von Dow Corning, Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Erfundungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind schließlich auch Dialkylcarbonate, wie sie in der DE-OS 197 101 54, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, ausführlich beschrieben werden. Dioctylcarbonate, insbesondere das Di-2-ethylhexylcarbonat, sind bevorzugte Ölkomponenten in Rahmen der vorliegenden Erfundung.

Erfundungsgemäß können alternativ oder zusätzlich zu den genannten Ölkomponenten mit Wasser nur begrenzt mischbare Alkohole eingesetzt werden.

Unter „mit Wasser begrenzt mischbar“ werden solche Alkohole verstanden, die in Wasser bei 20 °C zu nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Wassermasse, löslich sind.

In vielen Fällen haben sich Triole und insbesondere Diole als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen. Erfindungsgemäß einsetzbar sind Alkohole mit 4 bis 20, insbesondere 4 bis 10, Kohlenstoffatomen. Die erfindungsgemäß verwendeten Alkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear, verzweigt oder cyclisch sein. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Butanol-1, Cyclohexanol, Pentanol-1, Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Erfindungsgemäß bevorzugt als Alkohole sind 2-Ethyl-hexandiol-1,3, Butanol-1, Cyclohexanol, Pentanol-1 und 1,2-Butandiol. Insbesondere 2-Ethyl-hexandiol-1,3, aber auch Butanol-1 und Cyclohexanol sind besonders bevorzugt.

Die wässrigen und die nichtwässrigen Phasen liegen in den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Mitteln in Mengenverhältnissen (bezogen auf das Gewicht) von 1:200 bis 1:1, bevorzugt von 1:40 bis 1:5 und besonders bevorzugt von 1:20 bis 1:10 vor. In Fällen, in denen mehrere nichtwässrige Phasen vorliegen, beziehen sich diese Angaben auf die Gesamtheit der nichtwässrigen Phasen.

Die erfindungsgemäße Lehre umfaßt auch solche Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei denen das mehrphasige Mittel aus zwei oder mehr getrennt konfektionierten Ausgangszubereitungen erst unmittelbar vor der Anwendung hergestellt

wird. Diese Ausführungsform kann bei extrem inkompatiblen Bestandteilen bevorzugt sein.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung sind die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Mittel.

Diese Mittel dienen im Rahmen eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern entweder zur Durchführung der reduzierenden Stufe, zur Durchführung der oxidierenden Stufe oder zum Spülen nach Durchführung der reduzierenden Stufe und können prinzipiell alle für diese Mittel üblichen Bestandteile enthalten, sofern die erfindungsgemäßen Bedingungen (Vorliegen des Zwei- oder Mehrphasensystems und die kurzzeitige Mischbarkeit) gegeben sind.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zum Dauerwellen bzw. Glätten von menschlichen Haaren verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Wellotion in Form des oben genannten Zwei- oder Mehrphasensystems formuliert. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß auf diese Weise formulierte Wellotionen bei gleicher Menge der jeweiligen keratinreduzierenden Komponenten einen deutlich erhöhten Welleffekt ergeben. Analog kann die mit einer nicht erfindungsgemäß formulierten Wellotion erzielte Welleistung mit einer erfindungsgemäß formulierten Wellotion unter deutlicher Verringerung des Anteils der keratinreduzierenden Substanz, und somit unter Schonung von Haar und Kopfhaut, erreicht werden.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß durch Formulierung der Wellotion als Zwei- und Mehrphasensystem das Problem der Parfümierung deutlich verringert werden kann. Aufgrund der von den meisten Anwendern nicht tolerierten Duftnote der in der Wellotion zwingend erforderlichen Bestandteile (keratinreduzierende Thio-Verbindungen, ggf. Alkalien wie Ammoniak oder Alkanolamine) ist eine Parfümierung jedoch praktisch unerlässlich. Problematisch ist, daß die überwiegende Zahl der Parfümkomponenten in diesen Wellotionen nicht lagerstabil ist. Somit ist die Auswahl der Duftnoten für solche Mittel stark einge-

schränkt. Es hat sich nun ebenfalls überraschenderweise gezeigt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäß definierten Zwei- oder Mehrphasensysteme eine Vielzahl weiterer Parfümkomponenten in diese Wellotion lagerstabil eingearbeitet werden kann. Auch in erfindungsgemäß aufgebauten Fixierlösungen haben sich zusätzliche Parfümkomponenten als nun lagerstabil einarbeitbar erwiesen. Bei Zwischenspülungen mit den erfindungsgemäß Zwei- und Mehrphasensystemen hat es sich erwiesen, daß in vielen Fällen auf die Verwendung von Emulgatoren und Lösungsvermittlern für die Einarbeitung der Parfümkomponenten verzichtet werden kann.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist daher ein Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend eine keratinreduzierende Substanz sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.

Die erfindungsgemäß Wellmittel enthalten zwingend die als keratinreduzierende Substanzen bekannten Mercaptane. Solche Verbindungen sind beispielsweise Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thioäpfelsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salze und Ester, Cysteamin, Cystein, Bunte Salze und Salze der schwefeligen Säure. Bevorzugt geeignet sind die Alkali- oder Ammoniumsalze der Thioglykolsäure und/oder der Thiomilchsäure sowie die freien Säuren. Diese werden in den Wellmitteln bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 mol/kg bei einem pH-Wert von 5 bis 12, insbesondere von 7 bis 9,5, eingesetzt. Zur Einstellung dieses pH-Wertes enthalten die erfindungsgemäß Wellmittel üblicherweise Alkalisierungsmittel wie Ammoniak, Alkali- und Ammoniumcarbonate und -hydrogencarbonate oder organische Amine wie Monoethanolamin.

Weiterhin können die erfindungsgemäß Wellotionen wellkraftverstärkende Komponenten enthalten, wie beispielsweise

- heterocyclische Verbindungen wie Imidazol, Pyrrolidin, Piperidin, Dioxolan, Dioxan, Morpholin und Piperazin sowie Derivate dieser Verbindungen wie beispielsweise die

$C_{1-4}$ -Alkyl-Derivate,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-Derivate und  $C_{1-4}$ -Aminoalkyl-Derivate.

Bevorzugte Substituenten, die sowohl an Kohlenstoffatomen als auch an Stickstoffatomen der heterocyclischen Ringsysteme positioniert sein können, sind Methyl-, Ethyl-,  $\beta$ -Hydroxyethyl- und  $\beta$ -Aminoethyl-Gruppen. Erfnungsgemäß bevorzugte Derivate heterocyclischer Verbindungen sind beispielsweise 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4(5)-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Isopropylimidazol, N-Methylpyrrolidon, 1-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 2-Ethylpiperidin, 4-Methylmorpholin, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 1-Ethylpiperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin. Weiterhin erfungsgemäß bevorzugte Imidazolderivate sind Biotin, Hydantoin und Benzimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist das Imidazol.

- Aminosäuren wie insbesondere Arginin, Citrullin, Histidin, Ornithin und Lysin. Die Aminosäuren können sowohl als freie Aminosäure als auch als Salze, z. B. als Hydrochloride, eingesetzt werden. Weiterhin haben sich auch Oligopeptide aus durchschnittlich 2-3 Aminosäuren, die einen hohen Anteil ( $> 50\%$ , insbesondere  $> 70\%$ ) an den genannten Aminosäuren haben, als erfungsgemäß einsetzbar erwiesen. Erfungsgemäß besonders bevorzugt sind Arginin sowie dessen Salze und argininreiche Oligopeptide.
- Diole wie beispielsweise 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol und Ethylenglykol. 1,3-Diole, insbesondere 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 1,3-Butandiol, haben sich als besonders gut geeignet erwiesen.

Bezüglich näherer Informationen zu solchen wellkraftverstärkenden Komponenten wird auf die Druckschriften DE-OS 44 36 065 und EP-B1-363 057 verwiesen, auf deren Inhalt ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die wellkraftverstärkenden Verbindungen können in den erfungsgemäßen Wellotionen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Wellotion, enthalten sein. Mengen von 1 bis 4 Gew.-%, im Falle der Diole von 0,5 – 3 Gew.-%, haben sich als ausreichend erwiesen, weshalb diese Mengen besonders bevorzugt sind.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Durchführung der oxidierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend ein Oxidationsmittel sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.

Zwingender Bestandteil der erfindungsgemäßen Fixiermittel sind Oxidationsmittel, z. B. Natriumbromat, Kaliumbromat, Wasserstoffperoxid, und die zur Stabilisierung wäßriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren. Der pH-Wert solcher wäßriger  $H_2O_2$ -Zubereitungen, die üblicherweise etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, gebrauchsfertig in der Regel etwa 0,5 – 3 Gew.-%,  $H_2O_2$  enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4; er wird durch anorganische Säuren, bevorzugt Phosphorsäure, eingestellt. Fixiermittel auf Bromat-Basis enthalten die Bromate üblicherweise in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt und der pH-Wert der Lösungen wird auf 4 bis 7 eingestellt. Gleichfalls geeignet sind Fixiermittel auf enzymatischer Basis (z. B. Peroxidasen), die keine oder nur geringe Mengen an Oxidationsmitteln, insbesondere  $H_2O_2$ , enthalten.

Ein vierter Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Spülen nach Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Mittel einen pflegenden Wirkstoff, ausgewählt aus Proteinhydrolysaten und deren Derivaten, enthalten.

Geeignete Proteinhydrolysate sind insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milch-

eiweiß-, Seidenprotein-, Sojaprotein-, Mandelprotein-, Erbsenprotein-, Kartoffelprotein-, Haferprotein-, Maisprotein- und Weizenproteinhydrolysate. Dabei können Produkte auf pflanzlicher Basis erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Geeignete Derivate der Proteinhydrolysate sind insbesondere deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren und Fettsäuregemischen, wie Ölsäure, Myristinsäure, Undecylen-säure, Kokosfettsäure und Abietinsäure. Die Kondensationsprodukte können auch in Form von Salzen, insbesondere Natrium-, Kalium- und Triethanolaminsalzen, vorliegen.

Ebenfalls geeignete Derivate sind quaternisierte Proteinhydrolysate. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind die unter den Bezeichnungen Lamequat®L(CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein; Grünau), Croquat®WKP und Gluadin®WQ auf dem Markt befindlichen Produkte. Das letztgenannte Produkt, das auf pflanzlicher Basis beruht, kann bevorzugt sein. Die Protein-Derivate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind bevorzugt.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin mindestens einen konditionierenden Wirkstoff.

Als konditionierende Wirkstoffe kommen bevorzugt kationische Polymere in Betracht. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Mer-

quat<sup>®</sup>100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat<sup>®</sup>550 (Dimethyl-diallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylamino-acrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat<sup>®</sup>734 und Gafquat<sup>®</sup>755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliniummethochlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luququat<sup>®</sup> angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Geeignet als konditionierende Wirkstoffe sind auch Amphi-Polymere. Unter dem Oberbegriff Amphi-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer<sup>®</sup> erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie

beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat® 2001 N im Handel erhältlich sind sowie das Handelsprodukt Merquat® 280, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Amphi-Polymeren.

Die kationischen oder amphoteren Polymere sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe geeignete Silikonöle und Silikon-Gums sind insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie das Handelsprodukt Fancorsil® LIM-1.

Erfindungsgemäß als konditionierende Wirkstoffe ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 939 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; di-quaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80). Ein geeignetes anionisches Silikonöl ist das Produkt Dow Corning® 1784.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Mitteln als konditionierende Wirkstoffe verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammo-

niumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weiterhin können die sehr gut biologisch abbaubaren quaternären Esterverbindungen, sogenannte „Esterquats“, wie beispielsweise die unter den Warenzeichen Dehyquart® und Stepantex® vertriebenen Methyl-hydroxyalkyl-dialkoxylalkyl-ammoniummethosulfate, eingesetzt werden.

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylaminodopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, die einzelnen Phasen mit Farbstoffen anzufärben, um ein besonders gutes optisches Erscheinungsbild des Mittels zu erzielen. Diese Farbstoffe sind bevorzugt nur in der wässrigen oder nur in mindestens einer nichtwässrigen Phase in einer Menge löslich, die eine entsprechende Einfärbung für den Betrachter sichtbar erscheinen lässt. Es ist auch möglich, sowohl die nichtwässrige als auch die wässrige Phase mit verschiedenen Farbstoffen, bevorzugt in verschiedenen Farben, einzufärben. Das alleinige Anfärben einer nichtwässrigen Phase ist jedoch bevorzugt.

Weitere übliche Bestandteile für die erfindungsgemäßen Mittel sind:

- anionische Tenside wie beispielsweise Seifen, Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate, Salze von Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist, Acylsarcoside, Acyltauride, Acylsethionate, Sulfobornsteinsäuremono- und dialkylester, lineare Alkansulfonate, lineare Alpha-Olefinsulfonate, alpha-Sulfofettsäuremethylester und Ester der Weinsäure und Zitronensäure Alkylglykosiden oder Alkoholen, welche Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.
- zwitterionische Tenside wie beispielsweise Betaine und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline.
- ampholytische Tenside, wie beispielsweise N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-

alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren.

- nichtionische Tenside wie beispielsweise Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.
- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere,
- anionische Polymere, wie Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, deren Salze, deren Copolymere mit Acrylsäure- und Methacrylsäureestern und -amiden und deren Derivate, die durch Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden, Polyoxy carbonsäuren, wie Polyketo- und Polyaldehydocarbonsäuren und deren Salze,
- sowie Polymere und Copolymere der Crotonsäure mit Estern und Amiden der Acryl- und der Methacrylsäure, wie Vinylacetat-Crotonsäure- und Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Copolymere,
- organische Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Celluloseether, wie Methyl- und Methylhydroxypropylcellulose, Gelatine, Pektine und/oder Xanthan-Gum. Ethoxilierte Fettalkohole, insbesondere solche mit eingeschränkter Homologenverteilung, wie sie beispielsweise als Handelsprodukt unter der Bezeichnung Arlypon®F (Henkel) auf dem Markt sind, alkoxylierte Methylglucosidester, wie das Handelsprodukt Glucamate® DOE 120 (Amerchol), und ethoxylierte Propylenglykolester, wie das Handelsprodukt Antil® 141 (Goldschmidt), können bevorzugte organische Verdickungsmittel sein.
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline,
- Parfümöle,

- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol und ethoxylierte Triglyceride sowie Fettalkoholethoxylate und deren Derivate,
- Antischuppenwirkstoffe wie Climbazol, Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- Wirkstoffe wie Bisabolol, Allantoin, Panthenol, Niacinmid, Tocopherol und Pflanzenextrakte,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Ester, Glyceride und Fettalkohole,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie PCA, Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex oder Styrol/Acrylamid-Copolymere,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat oder PEG-3-distearat,
- direktziehende Farbstoffe sowie
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft.

Bezüglich der weiteren Bestandteile der erfundungsgemäßen Mittel und deren übliche Einsatzmengen wird ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Umbach, Kosmetik, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1995, und Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfundung näher erläutern.

**Beispiele**

Soweit nicht anders vermerkt, sind alle Angaben Gewichtsteile

1. Mildalkalisches Wellmittel (2-Phasen)

	Erfindung	Vergleich
Ammoniumthioglykolat (71 %ig in Wasser)	16,0	16,0
Ammoniumhydrogencarbonat	6,0	6,0
Lamepon®S <sup>1</sup>	0,8	0,8
Nutrilan®KW <sup>2</sup>	0,5	0,5
Natrosol® 250 HR <sup>3</sup>	0,15	0,15
Sojaöl	3,0	-
Paraffinöl 35cP	10,0	-
Aprikosenkernöl	2,0	-
Parfümöl	0,2	0,2
Ammoniak (25 %ig in Wasser)	ad pH 8,2	ad pH 8,2
Wasser	ad 100	ad 100

<sup>1</sup> Collagenhydrolysat-Kokosfettsäure-Kondensat, Natriumsalz (ca. 32 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen) (HENKEL)

<sup>2</sup> Keratinhydrolysat (20 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Hydrolyzed Keratin) (HENKEL)

<sup>3</sup> Hydroxyethylcellulose (INCI-Bezeichnung: Hydroxyethylcellulose) (HERCULES)

Die Wellotion gemäß Erfindung wies 2 Phasen (Ölphase, Wasserphase) auf. Bei der Anwendung der erfundungsgemäßen Wellotion wurde im Vergleich zur 1-phasigen Wellotion des Vergleichsbeispiels ein deutlich besseres Wellergebnis erhalten. Die Haare waren weiterhin besonders gepflegt. Die Haare fühlten sich deutlich glatter an und hatten einen besonders guten Griff.

## 2. Neutrales Wellmittel (2 Phasen)

	Erfindung	Vergleich
Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	18,0	18,0
Thiomilchsäure	5,0	5,0
Imidazol	5,0	5,0
Eumulgin®L <sup>4</sup>	0,8	0,8
Propylenglykol	0,7	0,7
Kollaplex®1.0-S <sup>5</sup>	0,3	0,3
Sojaöl	8,5	-
Avokadoöl	1,5	-
Parfümöl	0,4	0,4
Ammoniak (25 %ig in Wasser)	ad pH 7,5	ad pH 7,5
Wasser	ad 100	ad 100

<sup>4</sup> 2-Hydroxyfettalkoholethoxylat (INCI-Bezeichnung: PPG-1-PEG-9-Lauryl Glycol Ether) (HENKEL)

<sup>5</sup> Collagen, gebunden an Polysaccharide (INCI-Bezeichnung: Soluble Collagen) (GfN)

Die Wellotion gemäß Erfindung wies 2 Phasen (Ölphase, Wasserphase) auf. Bei der Anwendung der erfundungsgemäßen Wellotion wurde im Vergleich zur 1-phasigen Wellotion des Vergleichsbeispiels ein deutlich besseres Wellergebnis erhalten. Die Haare waren weiterhin besonders gepflegt.

## 3. Wellmittel (2 Phasen)

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	16,0
Ammoniumhydrogencarbonat	5,5
Lamepon®S	1,4
Monomuls®90 O 18 <sup>6</sup>	1,4
Natrosol® 250 HR	0,3

Merquat®100 <sup>7</sup>	0,3
Gluadin®WQ <sup>8</sup>	0,5
Sojaöl	5,0
Parfümöl	0,3
Ammoniak (25 %ig in Wasser)	ad pH 8,4
Wasser	ad 100

<sup>6</sup> Glycerinmonooleat (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Oleate) (HENKEL)

<sup>7</sup> Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (40 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-6) (CHEM VIRON)

<sup>8</sup> quaternisiertes Weizenproteinhydrolysat (ca. 33 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein) (GRÜNAU)

#### 4. Wellmittel (3 Phasen)

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	16,0
Ammoniumhydrogencarbonat	5,5
Lamepon®S	1,4
Natrosol® 250 HR	0,3
Merquat®100	0,3
Gluadin®WQ	0,5
Sojaöl	5,0
Dow Corning® 344 <sup>9</sup>	5,0
Parfümöl	0,3
Ammoniak (25 %ig in Wasser)	ad pH 8,4
Wasser	ad 100

<sup>9</sup> Octamethylcyclotetrasiloxan (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone) (DOW-CORNING)

## 5. Wellmittel (2 Phasen)

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	16,0
Ammoniumhydrogencarbonat	9,0
Lamepon®S	1,0
Merquat®100	0,5
Gluadin®WQ	0,5
2-Ethylhexanol-1,3	5,0
Farbstoff	0,0002
Parfümöl	1,0
Ammoniak (25 %ig in Wasser)	ad pH 8,4
Wasser	ad 100

Die Well-Lotion erzeugte eine intensive, gleichmäßige Welle mit hoher Sprungkraft. Die Haare waren nach der Behandlung sehr gepflegt und gut kämmbar.

## 6. Zwischenspülung

Diocetylcarbonat	5,0
Paraffinöl	2,0
Wasser	93,0

Durch Anwendung der Zwischenspülung war das Haar nach der Behandlung gut kämmbar und wirkte sehr gepflegt.

## 7. Fixiermittel (3 Phasen)

Wasserstoffperoxid (50 %ig in Wasser)	4,0
Aromox®MCD-W <sup>10</sup>	1,0
Turpinal®SL <sup>11</sup>	1,0
Diocetylcarbonat	5,0
Paraffinöl	2,0

2-Ethylhexandiol-1,3	5,0
Wasser	82,0

<sup>10</sup> N,N-Dimethyl-N-kokosalkylamin-N-oxid (30 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Cocamine Oxide) (AKZO)

<sup>11</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (ca. 60 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid) (HENKEL)

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Fixierung war das Haar nach der Behandlung sehr gut kämmbar und wirkte sehr gepflegt.

#### 8. Wellmittel für poröses Haar (2-Phasen)

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	10,0
Ammoniumhydrogencarbonat	3,0
Lamepon®S	1,0
Merquat®100	0,5
Gluadin®WQ	0,5
2-Ethylhexandiol-1,3	4,0
Farbstoff	0,0001
Parfümöl	1,0
Imidazol	5,0
Wasser	ad 100

Die Well-Lotion erzeugte auf porösem Haar eine intensive, gleichmäßige Welle mit hoher Sprungkraft. Die Haare waren nach der Behandlung sehr gepflegt und gut kämmbar.

#### 9. Mehrkomponenten-Wellmittel (2-Phasen)

##### Komponente A (2-Phasen)

Ammoniumbicarbonat	6,0
Ammoniak	1,0
2-Ethylhexandiol-1,3	10,0
Parfüm	1,0
Merquat® 100	0,1
Croquat® WKP <sup>12</sup>	0,1
Wasser	ad 100

<sup>12</sup> quaternisiertes Keratinhydrolysat (ca. 32 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin) (CRODA)

#### Komponente B

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	50
Ammoniumthiolactat (70% in Wasser)	25
Wasser	ad 100

Vor Gebrauch werden 52 ml der Komponente A mit 23 ml der Komponente B vermischt. Es entsteht eine gebrauchsfertige Mischung, die nur vorübergehend homogen ist, sich jedoch nach einigen Minuten sichtbar in zwei Phasen trennt. Die Well-Lotion erzeugte eine intensive, gleichmäßige Welle mit hoher Sprungkraft. Die Haare waren nach der Behandlung sehr gepflegt und gut kämmbar.

#### 10. Wärmeaktiviertes 2-Komponenten-Wellmittel für poröses Haar (2-Phasen)

##### Komponente A (2-Phasen)

Ammoniumthioglykolat (71%ig in Wasser)	21,7
Ammoniak	2,8
2-Ethylhexandiol-1,3	8,0
Parfüm	1,0
Merquat® 100	2,5
Lamepon® S	1,0

Wasser	ad 100
--------	--------

**Komponente B**

Wasserstoffperoxid 50%	7,2
Phosphorsäure 85%	0,15
PHB-Methylester	0,04
Wasser	ad 100

Vor Gebrauch werden 60 ml der Komponente A mit 15 ml der Komponente B vermischt. Es entsteht eine gegenüber vor Vermischen um 15 – 20°C erwärmte, gebrauchsfertige Mischung, die nur vorübergehend homogen ist, sich jedoch nach einigen Minuten sichtbar in zwei Phasen trennt. Die Well-Lotion erzeugte auf porösem Haar eine intensive, gleichmäßige Welle mit hoher Sprungkraft. Die Haare waren nach der Behandlung sehr gepflegt und gut kämmbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült und gegebenenfalls nachbehandelt, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden wäßrigen Zubereitungen oder die erste Spülung in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponeute und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponeute ausgewählt ist aus pflanzlichen Ölen, Paraffinölen und Silikonen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Wasser begrenzt mischbare Alkohol ein Diol oder Triol ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Wasser begrenzt mischbare Alkohol 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.
5. Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend eine keratinreduzierende Substanz sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponeute und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.
6. Mittel zur Durchführung der oxidierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend ein Oxidationsmittel sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasen-

systems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.

7. Mittel zum Spülen nach Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und/oder mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol enthält und das durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt werden kann.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen Wirkstoff, ausgewählt aus Proteinhoydrolysaten und deren Derivaten, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein konditionierender Wirkstoff enthalten ist.

12

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

R. D 20 APR 2001

**PCT**

WIPO

PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 3799 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/05785</b>	Internationales Anmeldedatum ( <i>Tag/Monat/Jahr</i> ) <b>10/08/1999</b>	Prioritätsdatum ( <i>Tag/Monat/Tag</i> ) <b>03/07/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>A61K7/00</b>		
Anmelder <b>HANS SCHWARZKOPF GMBH &amp; CO. KG et. al.</b>		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>		

Datum der Einreichung des Antrags <b>12/04/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>18.04.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0</b> <b>Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Hillebrecht, D</b>  <b>Tel. Nr. +49 89 2399 8168</b>





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05785

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-24 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-9 eingegangen am 05/04/2001 mit Schreiben vom 05/04/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

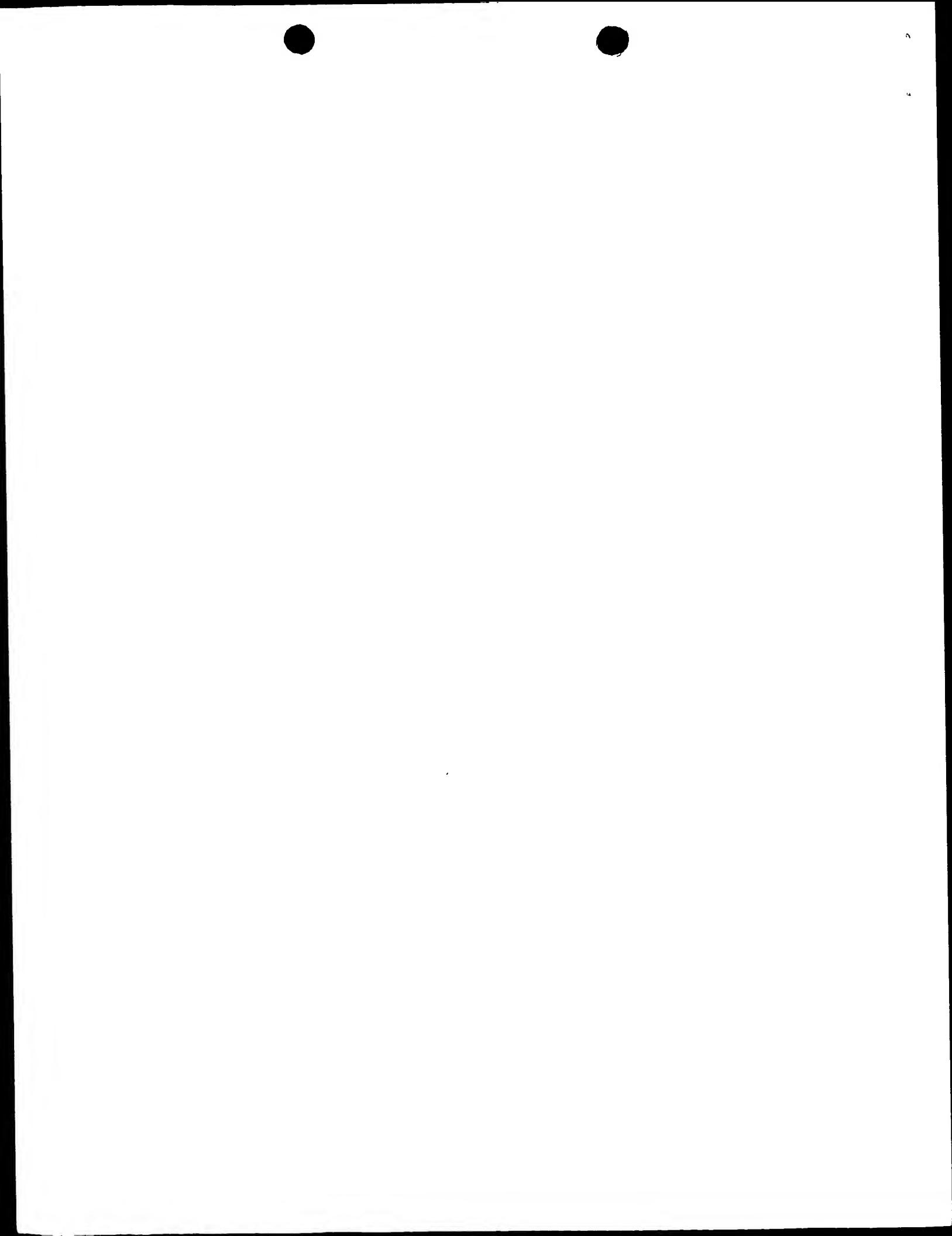
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05785

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

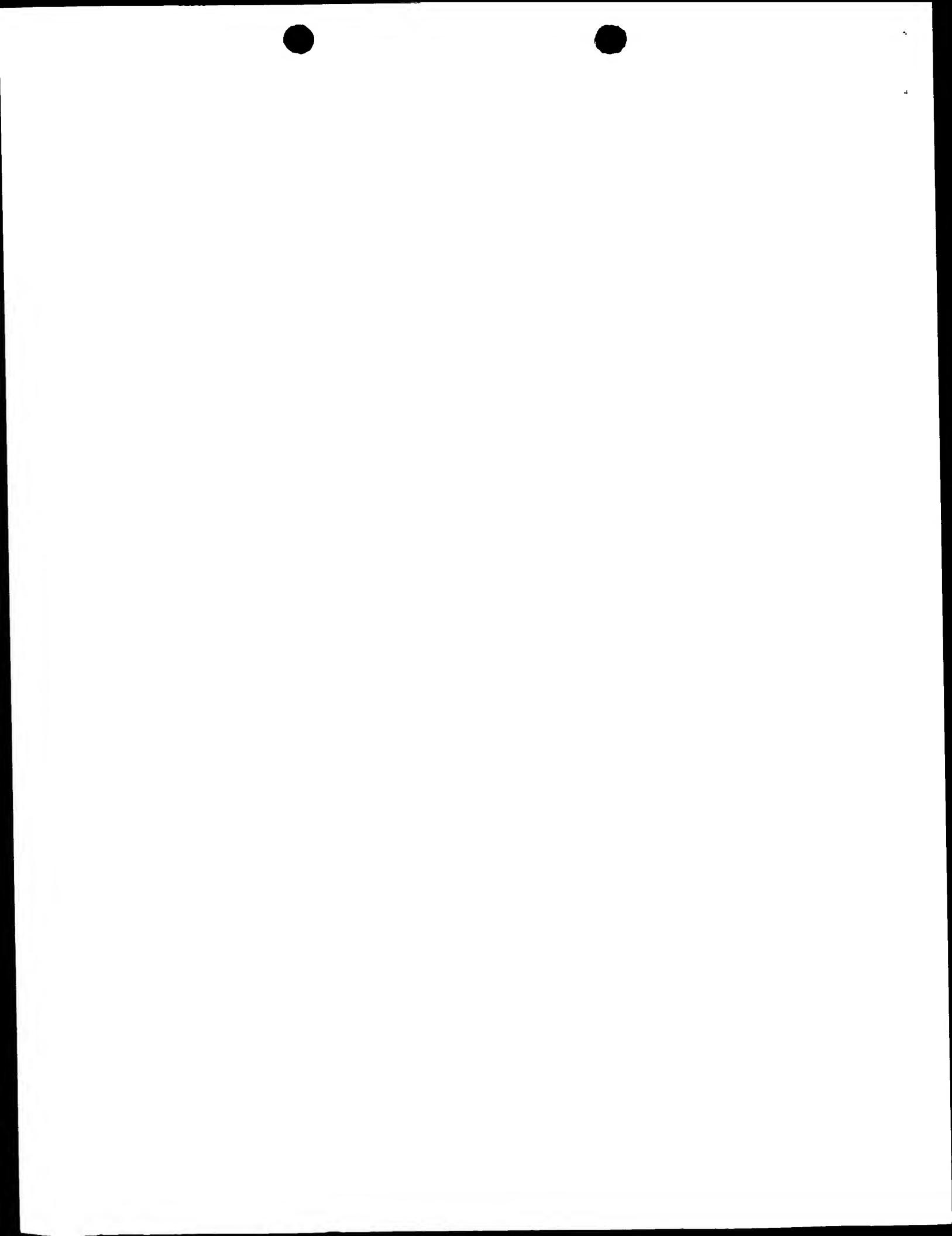
1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 6
	Nein: Ansprüche 1-5,7-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

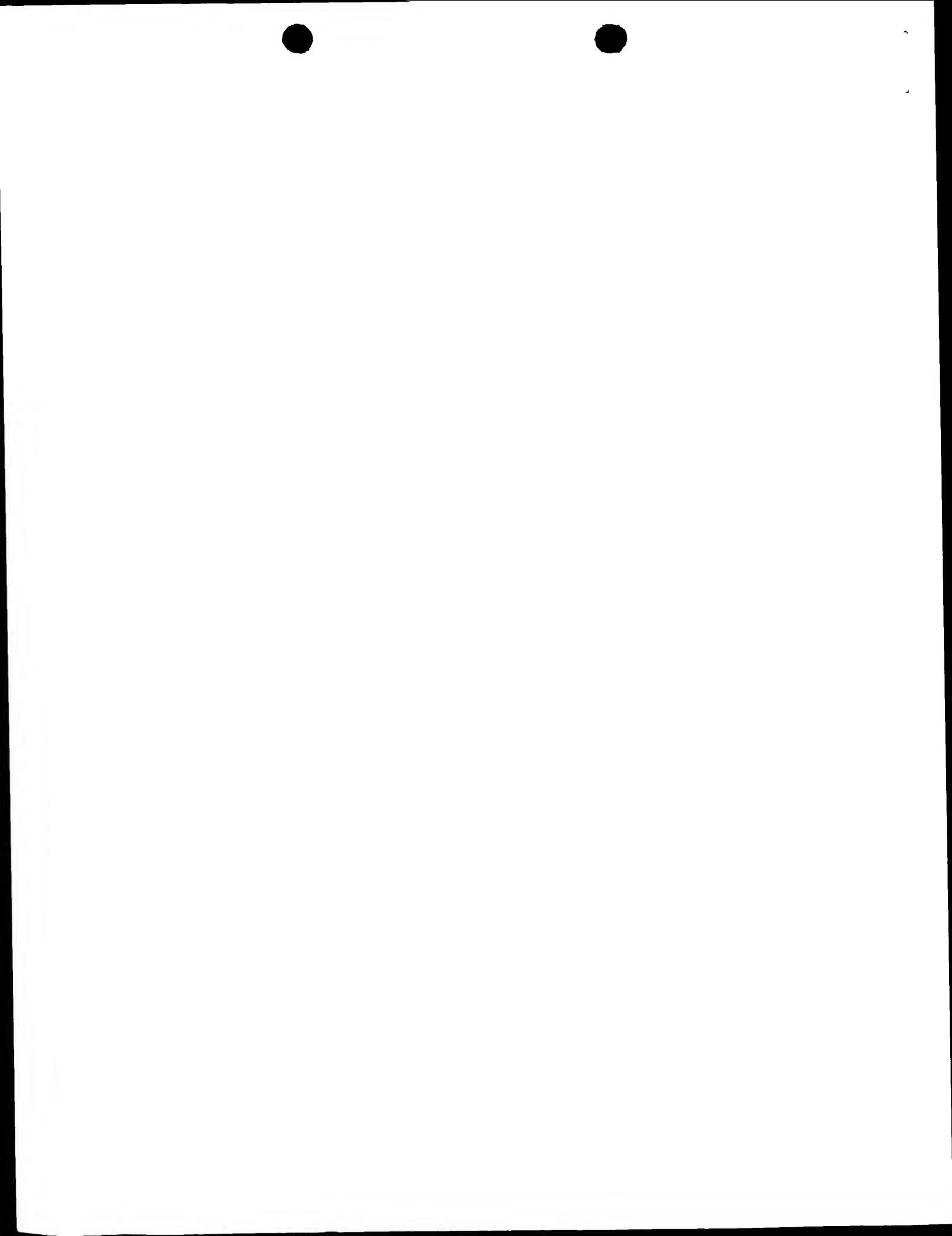
D1: DE 30 09 763 A (WELLA AG) 24. September 1981  
D2: US-A-5 093 113 (RUBINSTEIN ARNOLD ET AL) 3. März 1992  
D3: DE 195 34 723 C (GOLDWELL GMBH) 2. Januar 1997  
D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5. September 1985 & JP 60 081117 A (RAION KK), 9. Mai 1985

V. Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung entspricht nicht den Anforderungen des Artikels 33(1) bis (3) PCT.

1. Anspruch 1 ist auf ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern gerichtet. Hierbei werden zunächst die Fasern mit einem Reduktionsmittel, dann mit einer Spülung behandelt. Hierauf folgt die Anwendung eines Oxidationsmittels. Mindestens eines der in diesen drei Stufen angewendeten Mitteln liegt in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vor, welches mindestens eine Ölkompone und einen mit Wasser nur schwer mischbaren  $C_4$ - $C_{10}$  Alkohol enthält.

1.1 D1 beschreibt kosmetische Mittel, die aus drei flüssigen Phasen bestehen. Die Mittel aus D1 werden unmittelbar vor der Anwendung durch Schütteln in eine Emulsion überführt. Unter anderem werden Dauerwellmittel genannt. Zu denen die hydrophoben Phasen bildenden Stoffen gehören Ölkomponenten wie Polysiloxane, Paraffinöl etc. Eine Phase (III) kann vorzugsweise n- oder Isopropanol oder  $\beta$ -Phenylethanol enthalten. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, daß Mittel zum Verformen von Keratinfasern in Kombination einen  $C_4$ - $C_{10}$  Alkohol und eine Ölkompone enthalten. (D1, Ansprüche 1,4 und 5, Seite 10, zweiter bis vierter Absatz, sowie Beispiel 1)

1.2 D2 beschreibt ebenfalls Wellmittel, welche in einem Mehrphasensystem vorliegen, vgl. insbesondere D2, Ansprüche 1 und 10, Tabelle 1, sowie Spalte 2, Zeilen 22 bis 55.  $C_4$ - $C_{10}$  Alkohole werden weder genannt noch nahegelegt.

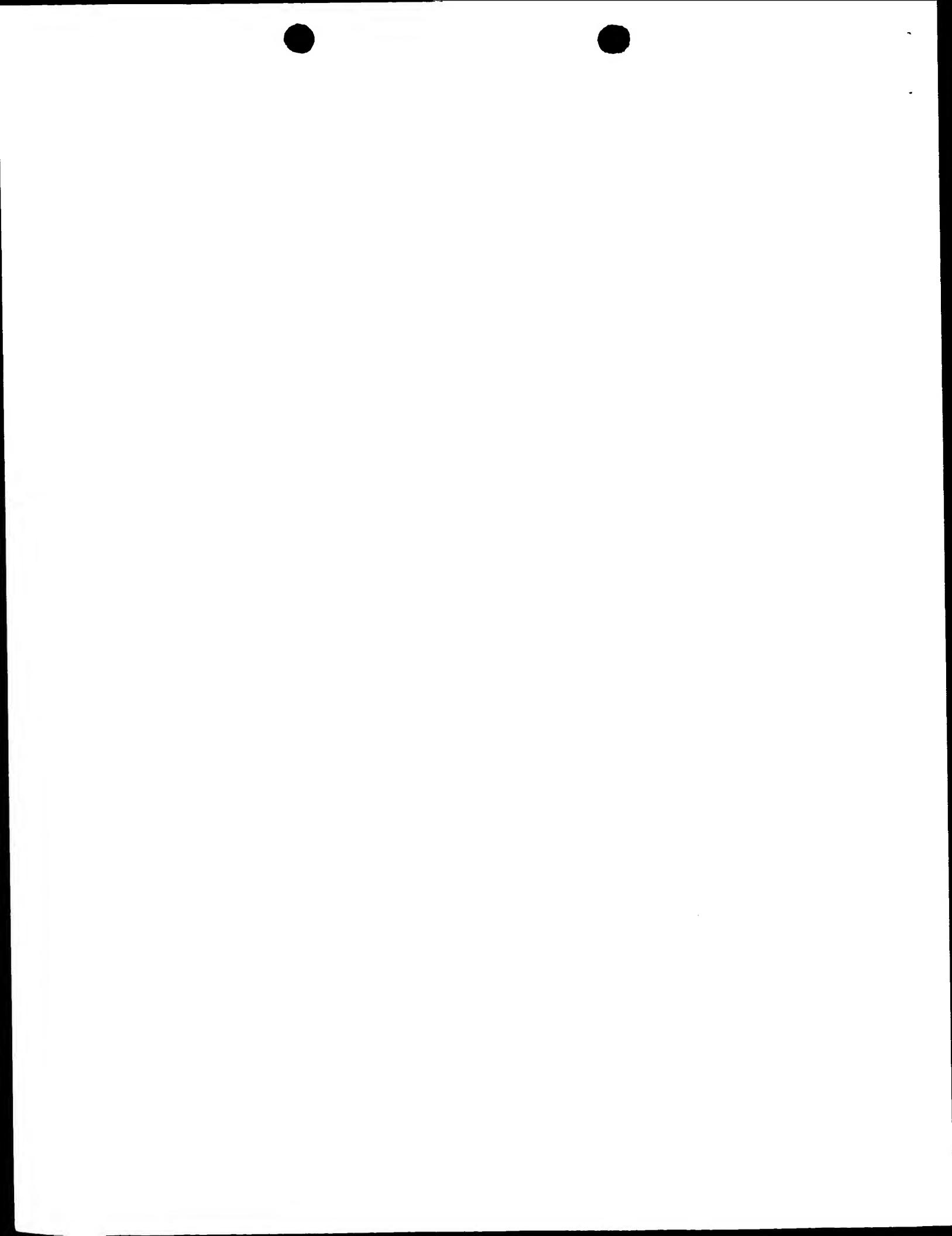


- 1.3 D4 beschreibt Haarspülungen vom Mehrphasentyp, welche Ölkomponenten enthalten. Allerdings sind auch hier keine entsprechenden Alkohole genannt.
2. Die vorliegende Anmeldung stellt sich die Aufgabe ein verbessertes Verfahren zur Verformung keratinischer Fasern bereitzustellen, welches negative Begleiterscheinungen des an sich bekannten Wellverfahrens zu reduzieren vermag. Ein weiteres Problem liegt in der verbesserten Einarbeitbarkeit von Parfumkomponenten in die Wellmittel.

Das Problem wird gelöst, indem zumindest ein Mittel eingesetzt wird, welches eine Ölkomponente und einen begrenzt wasserlöslichen Alkohol enthält und in der Form eines Mehrphasensystems vorliegt.

D3 offenbart Dauerwellmittel, welche ein pflanzliches Öl enthalten. In den Beispielen der D3 wird Avocadoöl verwendet, welches auch den Beispielen der vorliegenden Anmeldung zur Anwendung kommt. D3 lehrt, daß durch solche Mittel eine ausgezeichnete Wellwirkung, gute Kämmbarkeit, keine schädigende Wirkungen auf das Haar und ausdrucksvoller Glanz beobachtet werden (D3, Spalte 1, erster Absatz). C3-C8 Alkohole bzw. Polyole werden ausdrücklich in D3 als wünschenswerte Bestandteile genannt. Der vorliegende Anspruch 1 unterscheidet sich lediglich dadurch, daß hier ein Mehrphasensystem verwendet werden muß. Aus D1 ist bereits bekannt, daß Mehrphasensysteme insbesondere erlauben, einzelne Bestandteile nach ihrer Beständigkeit in die entsprechende Phase einzuarbeiten (D1, Seite 10, Zeilen 6 bis 23).

Die Anmelderin kann mit ihren Vergleichsbeispielen nicht überzeugend zeigen, daß ein besonderer Effekt durch diese Produktform beobachtet wird, der nicht bereits aus D1 bekannt ist. Z.B. in Bezug auf Beispiel 1 ist zu bemerken, daß das Vergleichsbeispiel keine Ölkomponenten enthält. Es wird lediglich gezeigt, daß die Leistung des ölenthaltenden Mittels verbessert wird. Weiterhin gibt es keinen Hinweis in der Anmeldung, daß der Zusatz des C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> Alkohols eine besondere Wirkung hervorruft. Dies wird insbesondere dadurch gestützt, daß Beispiele 1 bis 4 keinen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> Alkohol enthalten. Da die Anmelderin keine entsprechenden Beweise vorbringen konnten, wird daher davon ausgegangen, daß die Merkmale "Zwei- oder Mehrphasensystem" und "Ölkomponente" unabhängig voneinander,



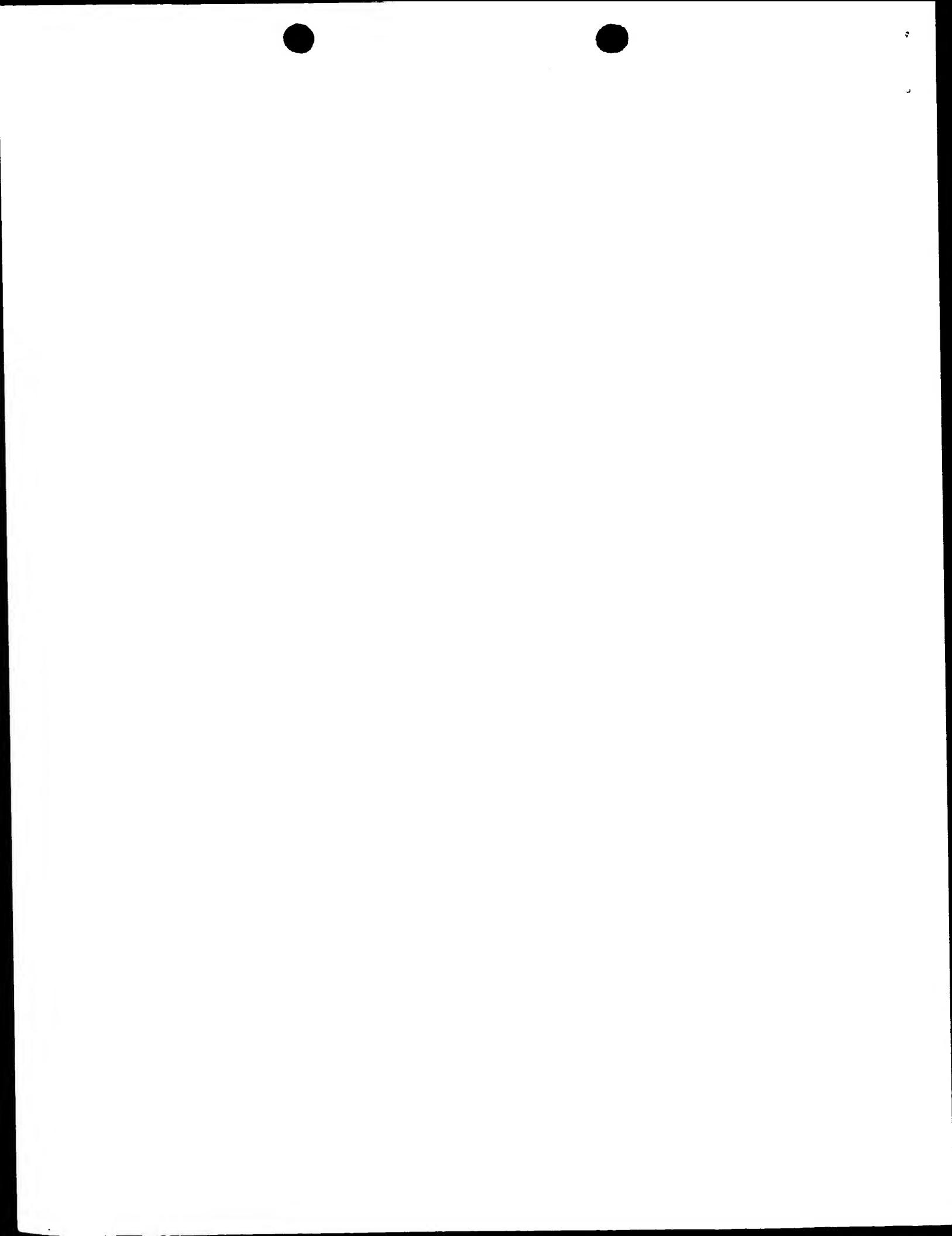
die aus D1 bzw. D3 bekannten Probleme lösen.

Die erfinderische Tätigkeit der Ansprüche 1 bis 5 und 7 bis 9 wird daher bestritten.

Es gibt jedoch keinen Hinweis in D3, daß eine pflegende Wirkung auch bei oxidierenden Zusammensetzungen erwartet werden kann. Der Gegenstand des Anspruchs 6 wird daher anerkannt.

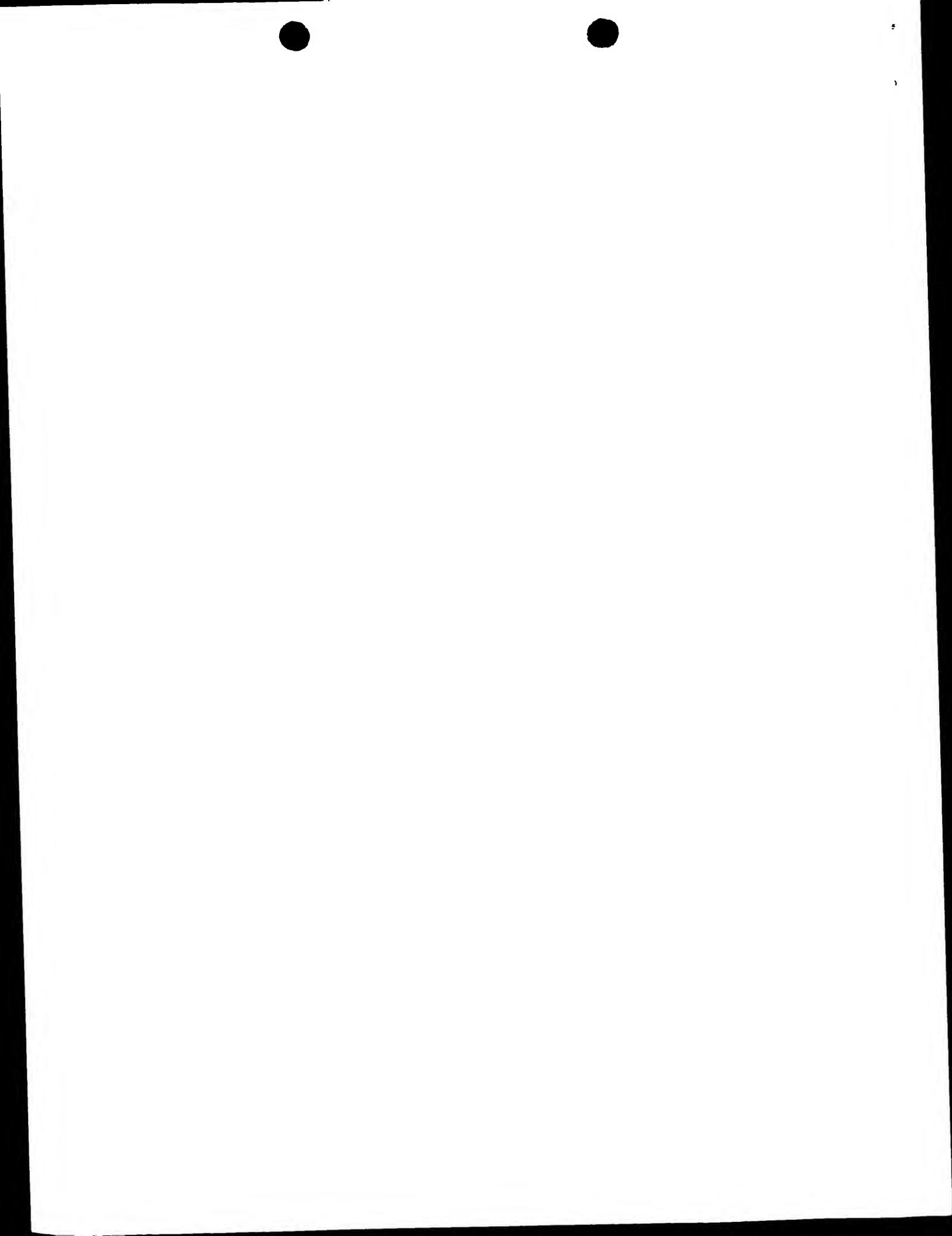
**VIII.**

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1 und 6 bis 8 ist nicht klar und steht im Widerspruch zur Beschreibung (Artikel 6 PCT). Während die Beschreibung diskontinuierliche Mittel ausschließt (z.B. einfache Emulsionen) ist das in den Ansprüchen nicht der Fall. (Siehe auch Seite 3 der Anmeldung)
2. Die Beschreibung wurde nicht an die neu eingereichten Ansprüche angepaßt.



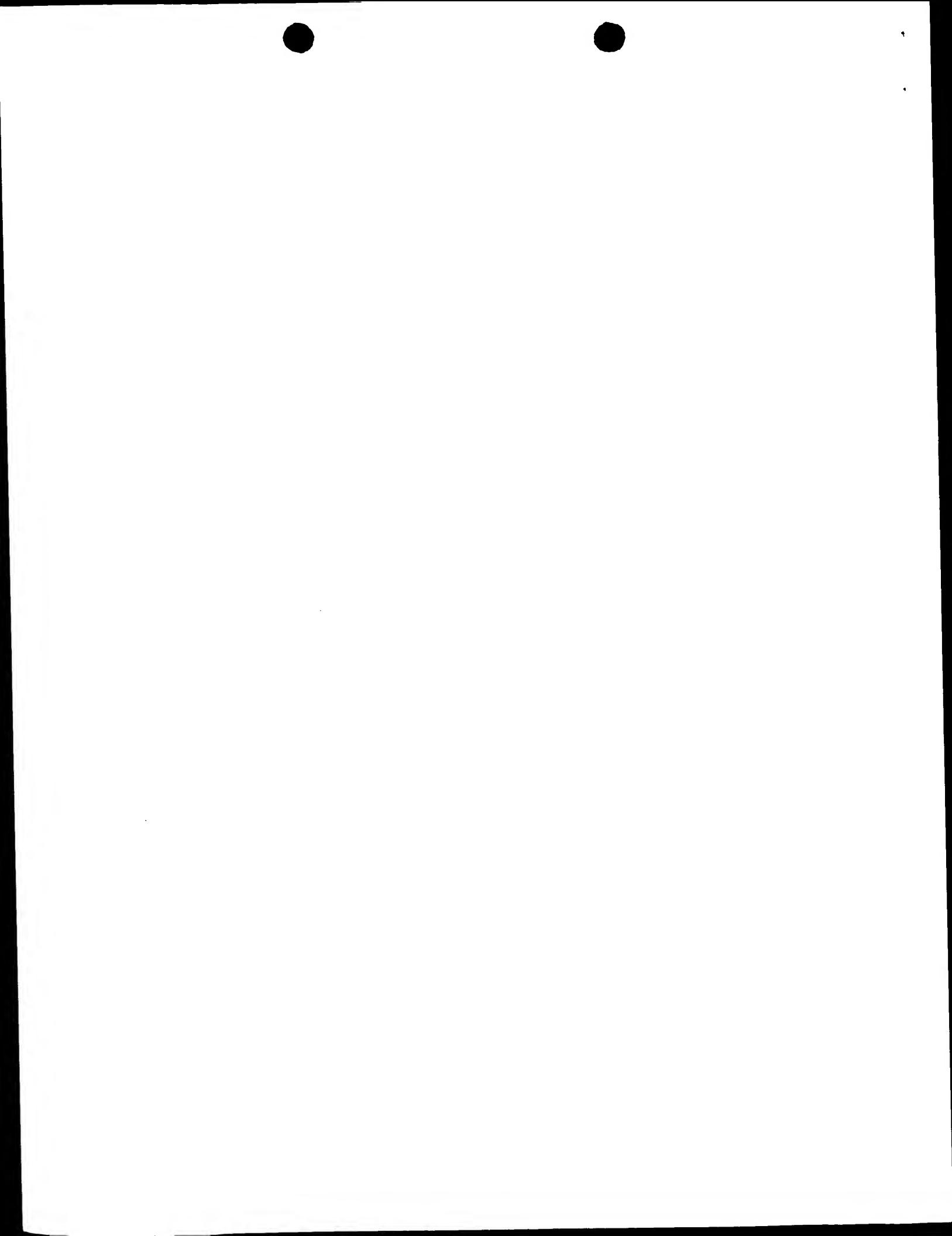
Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült und gegebenenfalls nachbehandelt, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden wäßrigen Zubereitungen oder die erste Spülung in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol mit 4 bis 10 C-Atomen, der gesättigt oder ungesättigt und linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponente ausgewählt ist aus pflanzlichen Ölen, Paraffinölen und Silikonen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Wasser begrenzt mischbare Alkohol ein Diol oder Triol ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Wasser begrenzt mischbare Alkohol verzweigt ist.
5. Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend eine keratinreduzierende Substanz sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol mit 4 bis 10 C-Atomen, der gesättigt oder ungesättigt und linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, enthält und



das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.

6. Mittel zur Durchführung der oxidierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend ein Oxidationsmittel sowie übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol mit 4 bis 10 C-Atomen, der gesättigt oder ungesättigt und linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.
7. Mittel zum Spülen nach der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern enthaltend übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Zwei- oder Mehrphasensystems vorliegt, das mindestens eine Ölkomponente und mindestens einen mit Wasser nur begrenzt mischbaren Alkohol mit 4 bis 10 C-Atomen, der gesättigt oder ungesättigt und linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, enthält und das zum Aufbringen auf die Faser durch mechanische Bewegung in ein homogenes System überführt wird.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen Wirkstoff, ausgewählt aus Proteinhydrolysaten und deren Derivaten, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein konditionierender Wirkstoff enthalten ist.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 3799 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05785	International filing date (day/month/year) 10 August 1999 (10.08.99)	Priority date (day/month/year) 03 July 1999 (03.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/00, 7/09		
Applicant HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

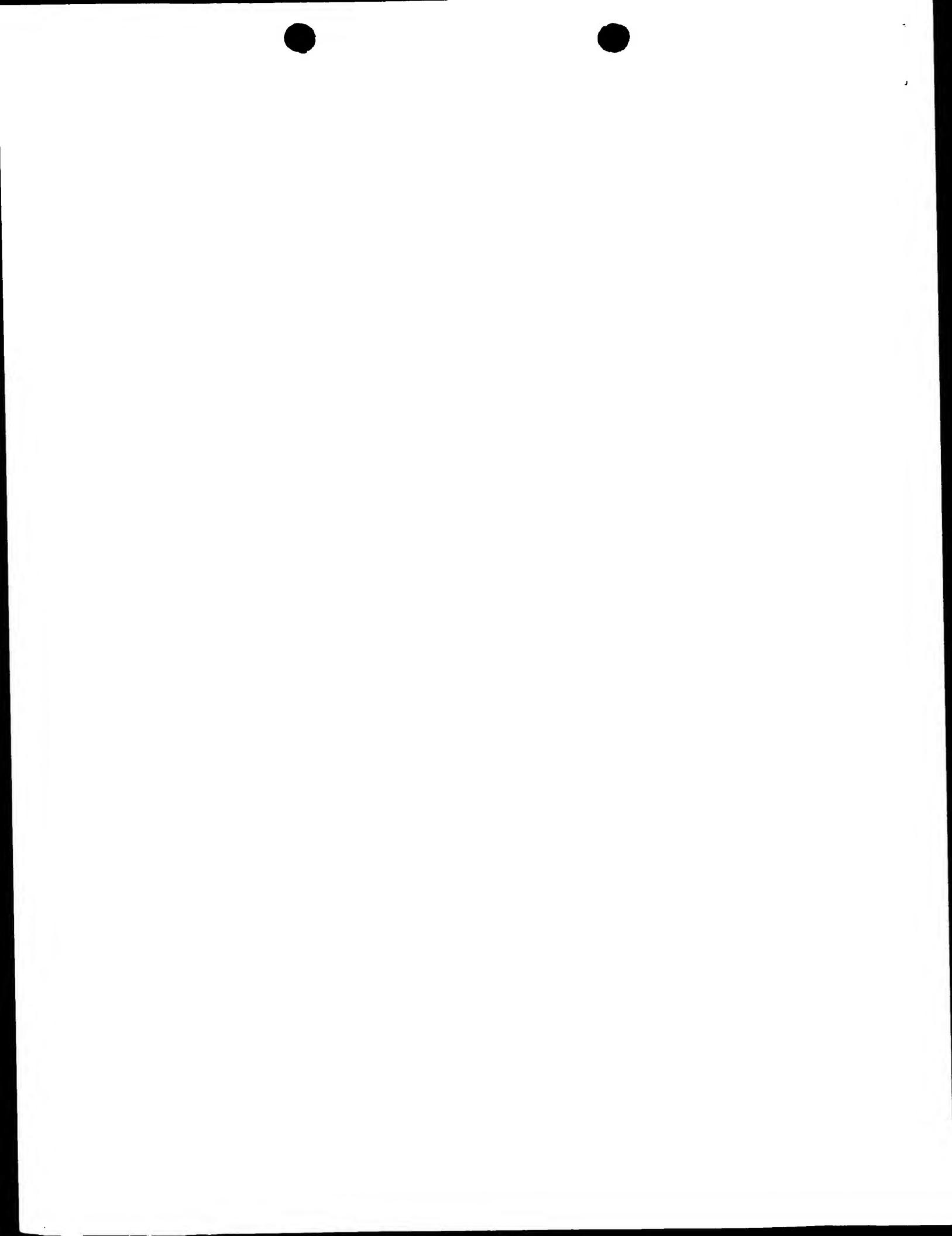
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 12 April 2000 (12.04.00)	Date of completion of this report 18 April 2001 (18.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05785

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-24, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-9, filed with the letter of 05 April 2001 (05.04.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

## 2. The amendments have resulted in the cancellation of:

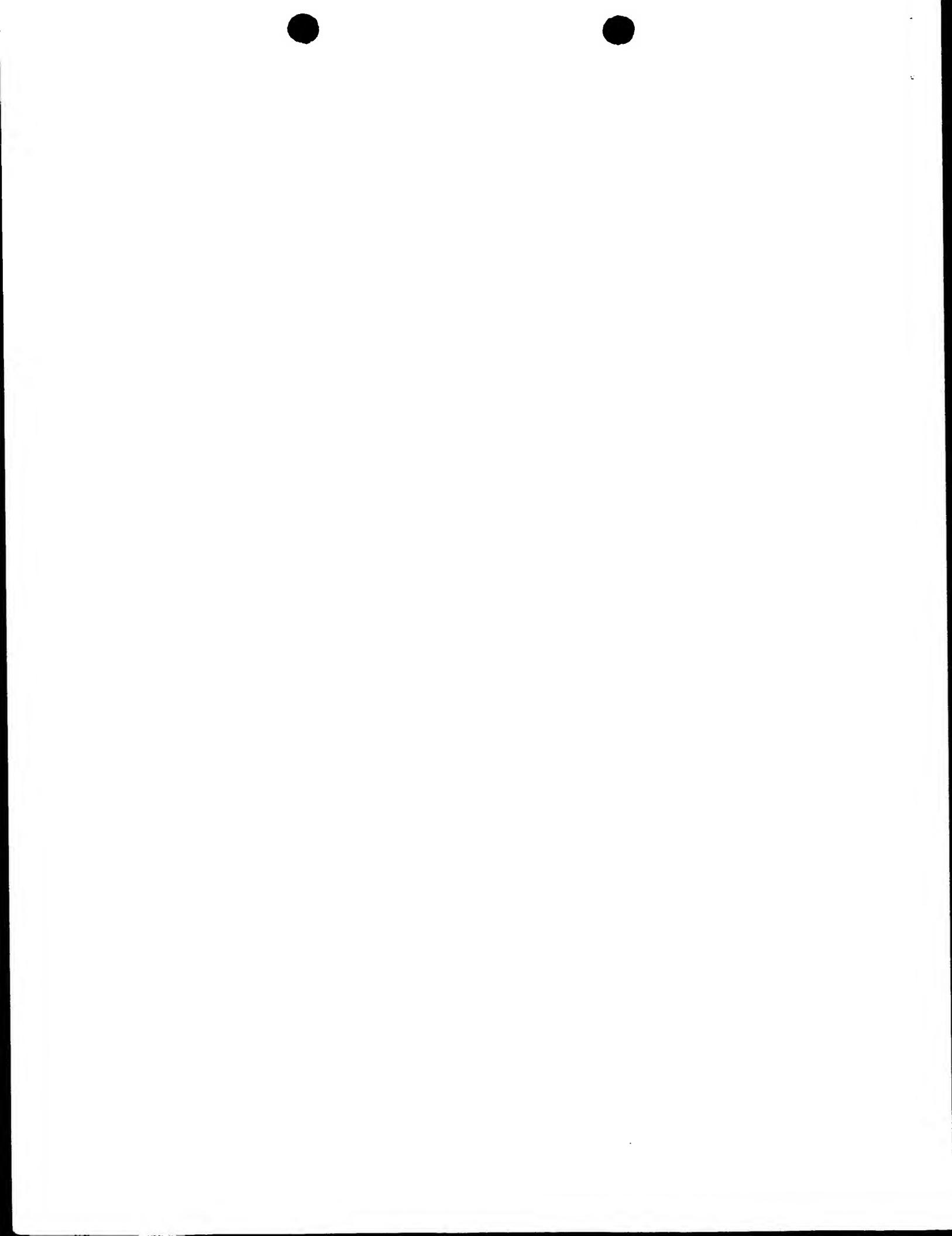
the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## 4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/05785

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	6	YES
	Claims	1 - 5, 7 - 9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

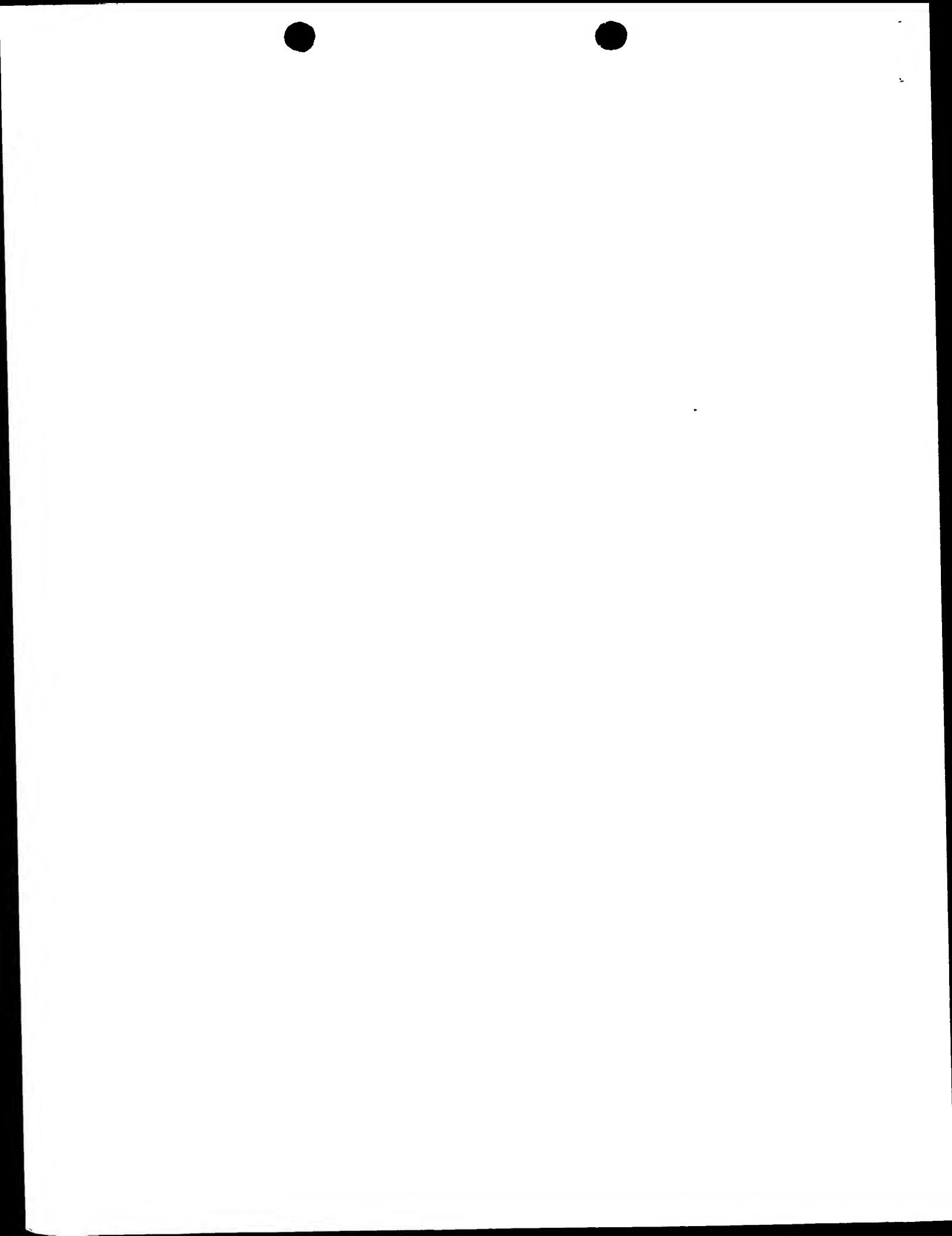
Reference is made to the following documents:

D1: DE 30 09 763 A (WELLA AG) 24 September 1981  
 D2: US-A-5 093 113 (RUBINSTEIN ARNOLD ET AL) 3 March 1992  
 D3: DE 195 34 723 C (GOLDWELL GMBH) 2 January 1997  
 D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5 September 1985 & JP 60 081117 A (RAION KK) 9 May 1985

V. The subject matter of the present invention does not meet the requirements of PCT Article 33(1) to (3).

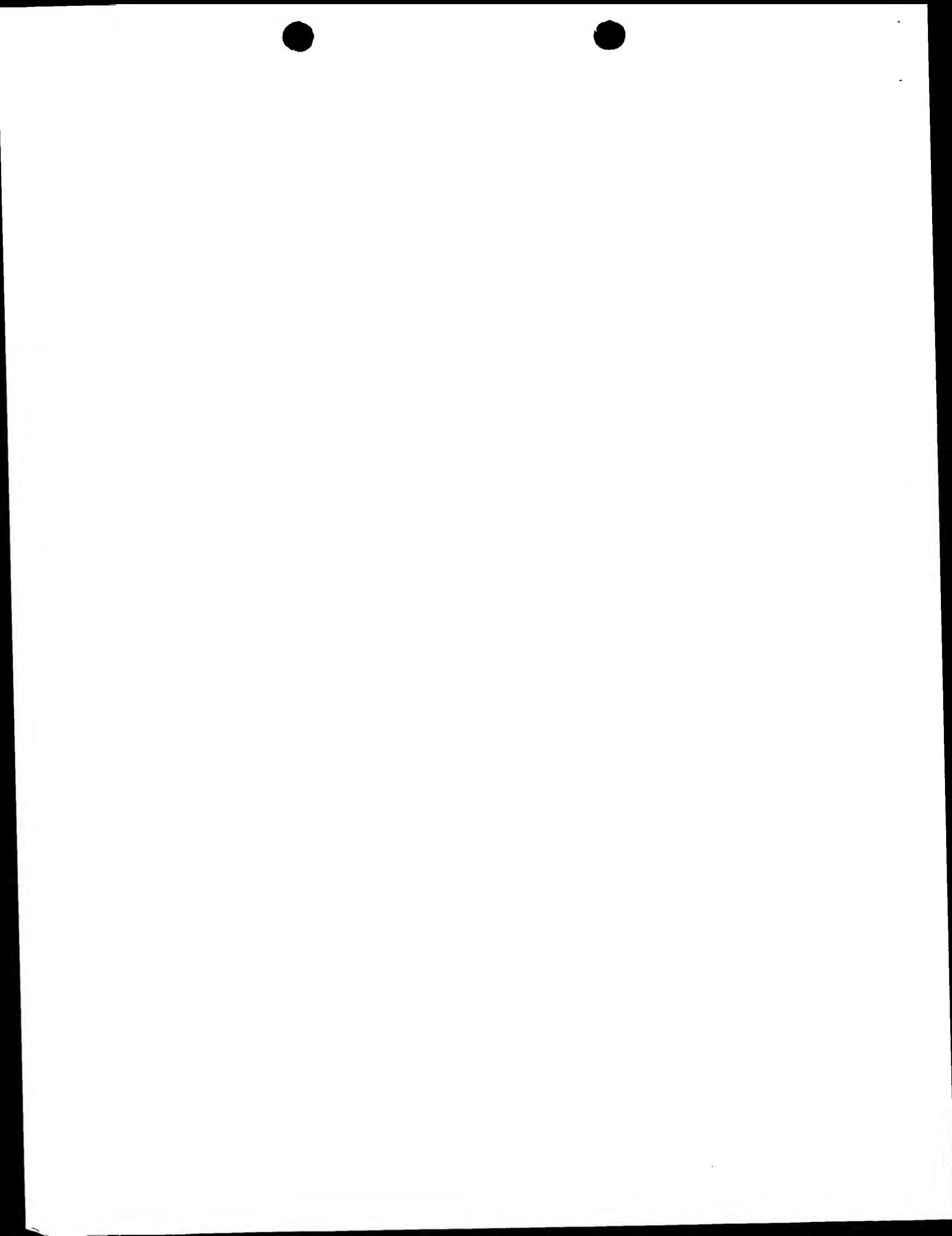
1. Claim 1 is based on a method for permanent deformation of keratin fibers. To this end, the fibers are first treated with a reducing agent and then rinsed, followed by application of an oxidant. At least one of the agents used in these three steps is in the form of a two- or multi-phase system which contains at least one oil component and a C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcohol which is weakly miscible with water.

1.1 D1 describes cosmetic agents which consist of three liquid phases. The agents from D1 are transformed into an emulsion by shaking directly before application. The agents also comprise perming agents. The substances



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/EP 99/05785

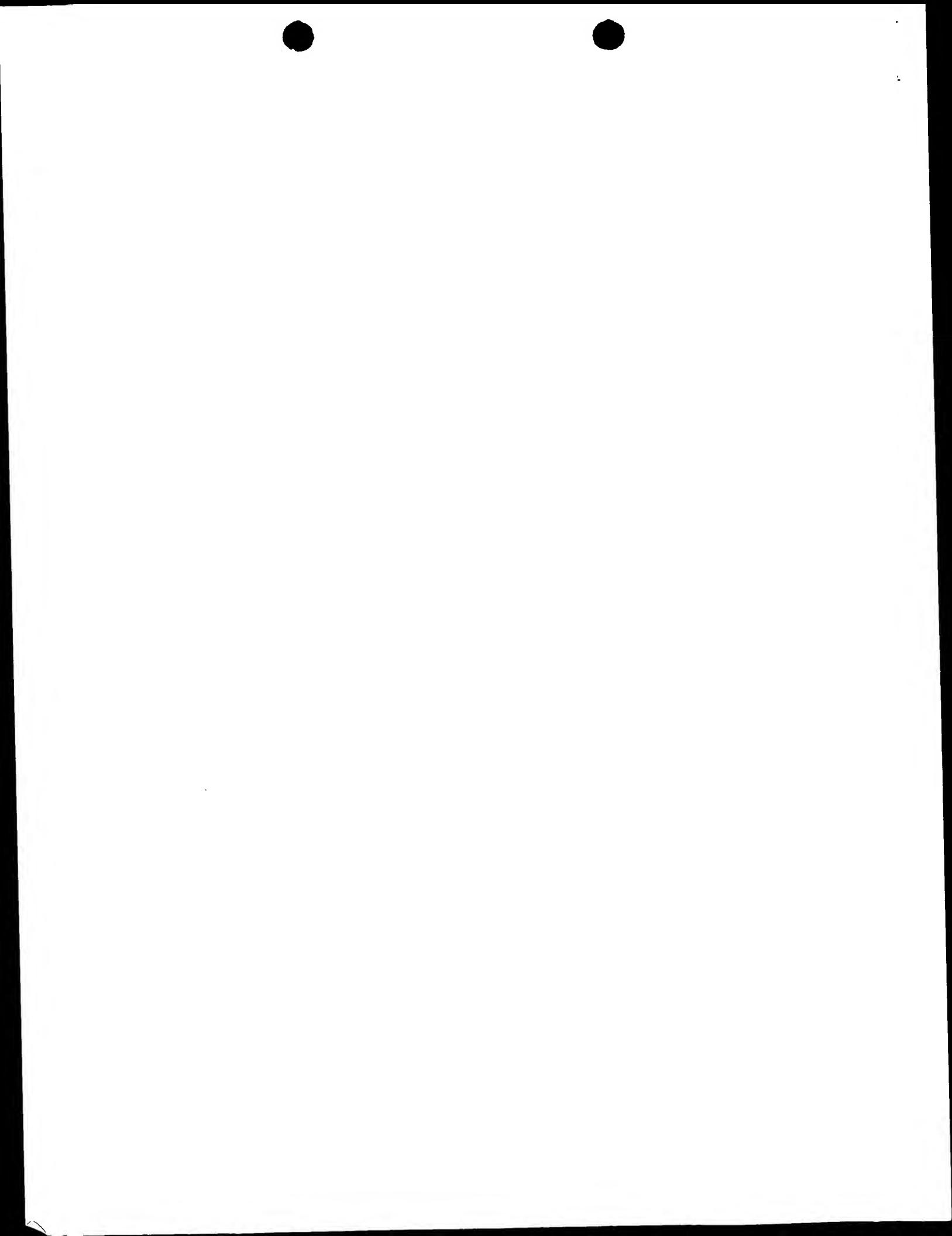
forming the hydrophobic phases include oil components such as polysiloxanes, paraffin oil, etc. A phase (III) can preferably contain n- or isopropanol or  $\beta$ -phenylethanol. There is, however, no indication that agents for deforming keratin fibers contain a combination of  $C_4$ - $C_{10}$  alcohol and an oil component. (D1, Claims 1, 4 and 5, page 10, second to fourth paragraphs, and example 1).



- 1.2 D2 also describes perming agents which are present in a multi-phase system - see in particular D2, Claims 1 and 10, table 1, and columns 2, lines 22 to 55. C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcohols are neither mentioned nor suggested.
- 1.3 D4 describes hair conditioner having several phases and containing oil components. It does not mention any corresponding alcohols.
2. The present invention has the object of providing an improved method for deforming keratin fibers which reduces negative side effects of the perming method known per se. A further problem is the improved integration of perfume components into the perming agents.

This object is achieved by using at least one agent which contains an oil component and a limitedly water-soluble alcohol and is present in the form of a multi-phase system.

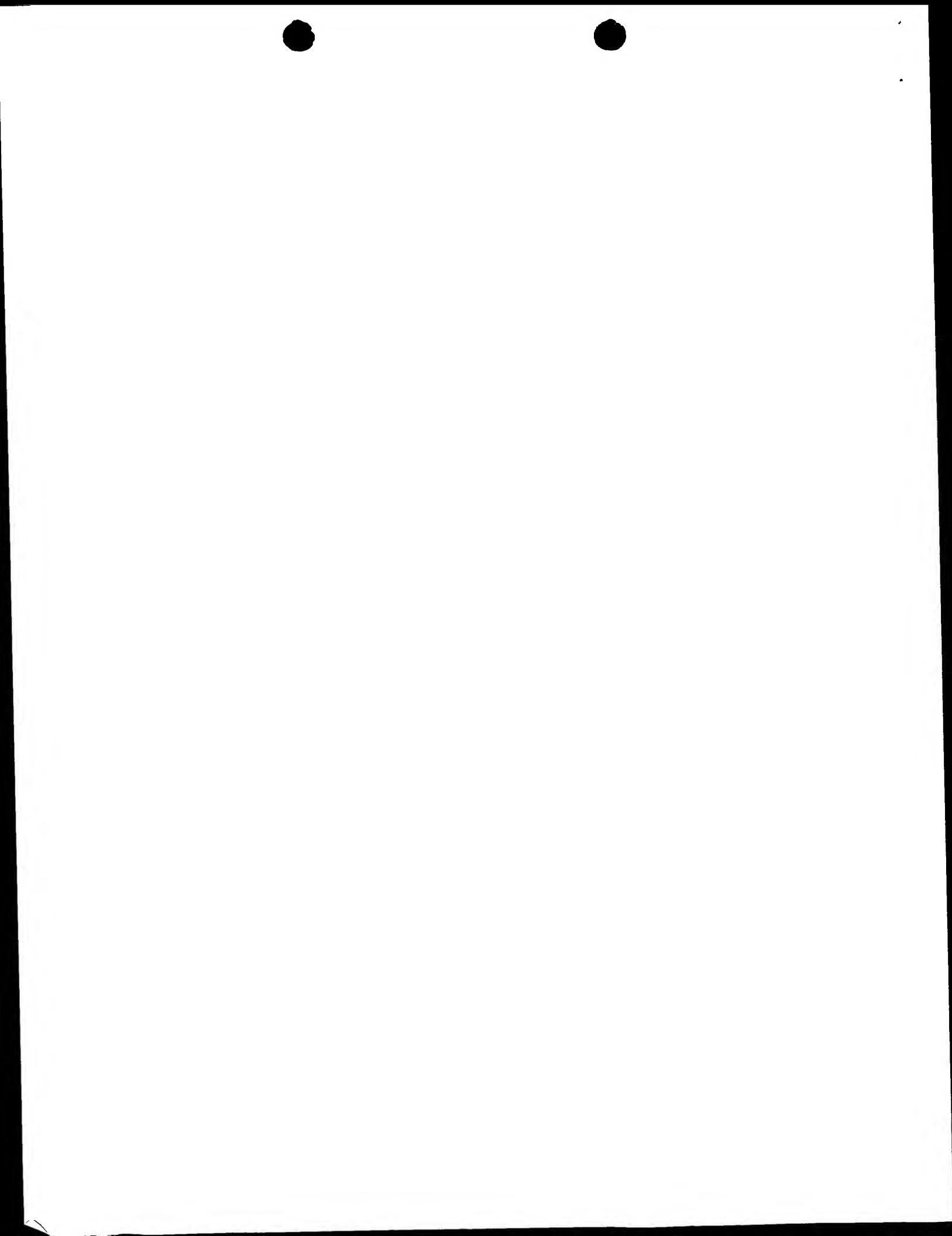
D3 discloses perming agents which contain a vegetable oil. The examples of D3 use avocado oil, which is also used in the examples of the present invention. D3 teaches that these means produce an excellent wave-forming effect and combing capacity, have no negative effect on hair and produce impressive shine (D3, column 1, first paragraph). C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> alcohols or polyols are explicitly mentioned in D3 as being desirable components. Present Claim 1 differs therefrom merely in that a multi-phase system must be used. It is known from D1 that multi-phase systems permit, in particular, integration of the individual components into the corresponding phase depending on their stability (D1, page 10, lines 6 to 23).



The comparative examples given by the applicant do not convincingly show that this product form produces a special effect which is not already known from D1. Thus, in example 1 the comparative example does not contain any oil components. It is merely shown that the performance of the oil-containing agent is improved. The application gives no indication that the addition of C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcohol causes a special effect. This is supported in particular by the fact that examples 1 through 4 do not contain C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcohol. The applicant did not produce any corresponding proof. For this reason, it is assumed that the features "two or multi-phase system" and "oil component" solve the problems known from D1 and D3 independently of each other.

Claims 1 to 5 and 7 to 9 therefore lack an inventive step.

There is no indication in D3 that oxidizing compositions also produce a protective effect. The subject matter of Claim 6 is therefore accepted.



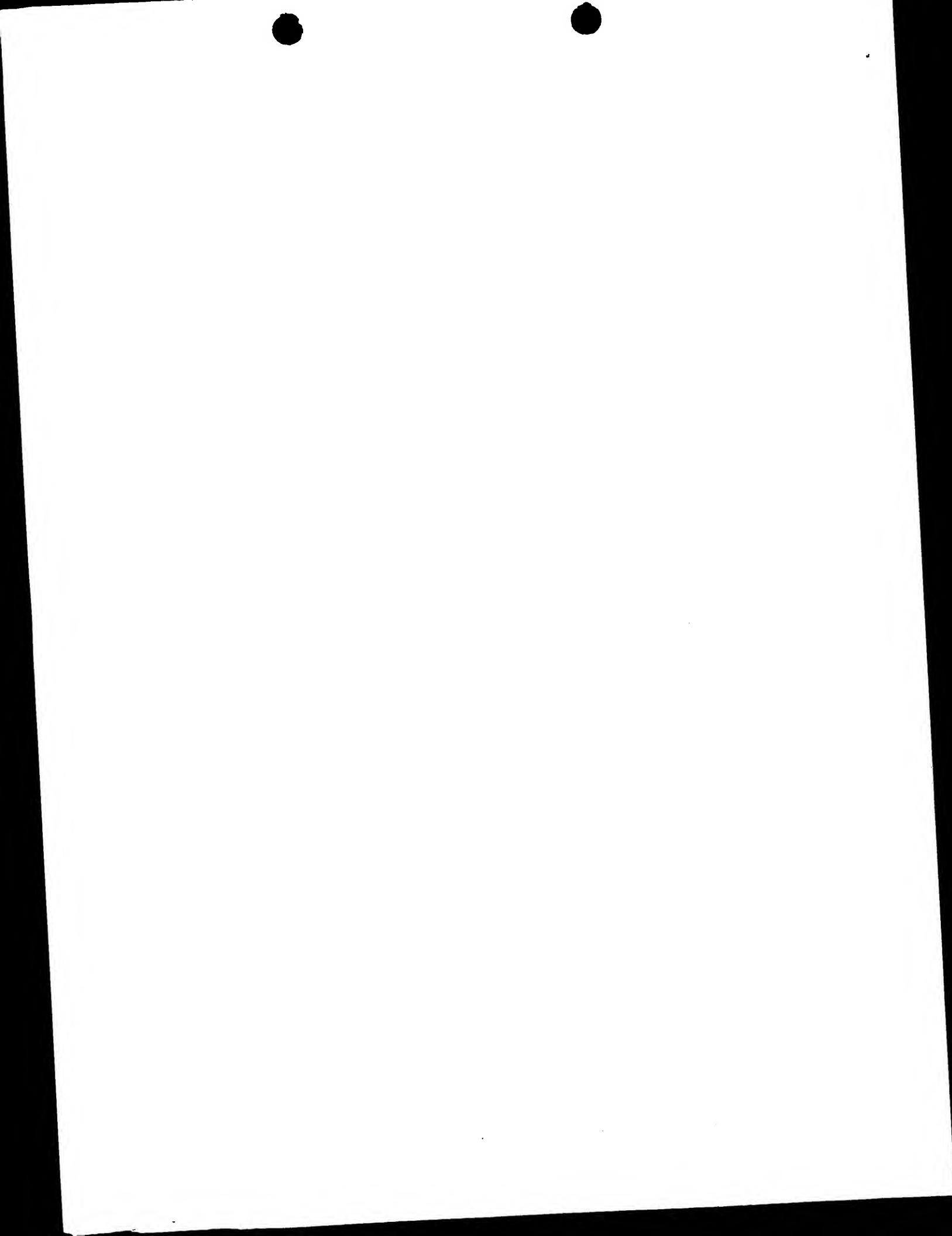
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/05785

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The subject matter of Claims 1 and 6 to 8 is not clear and contradicts the description (PCT Article 6). In contrast to the claims, the description excludes discontinuous agents (e.g. simple emulsions) (cf. also page 3 of the application).
2. The description has not been adjusted to the newly filed claims.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten and Application No  
PCT/EP 99/05785

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/00 A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 30 09 763 A (WELLA AG) 24 September 1981 (1981-09-24) page 4, line 3-24 page 7, line 4 -page 8, line 26 page 9, line 8 -page 10, line 10 example 1 claims 1-6	1,2,5,9
Y	—	1-9
X	US 5 093 113 A (RUBINSTEIN ARNOLD ET AL) 3 March 1992 (1992-03-03) abstract column 3, line 59 -column 4, line 64 column 6, line 55-68 table 1 claims 1,3,6	1,2,6,9
	—	—/—

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 March 2000

Date of mailing of the International search report

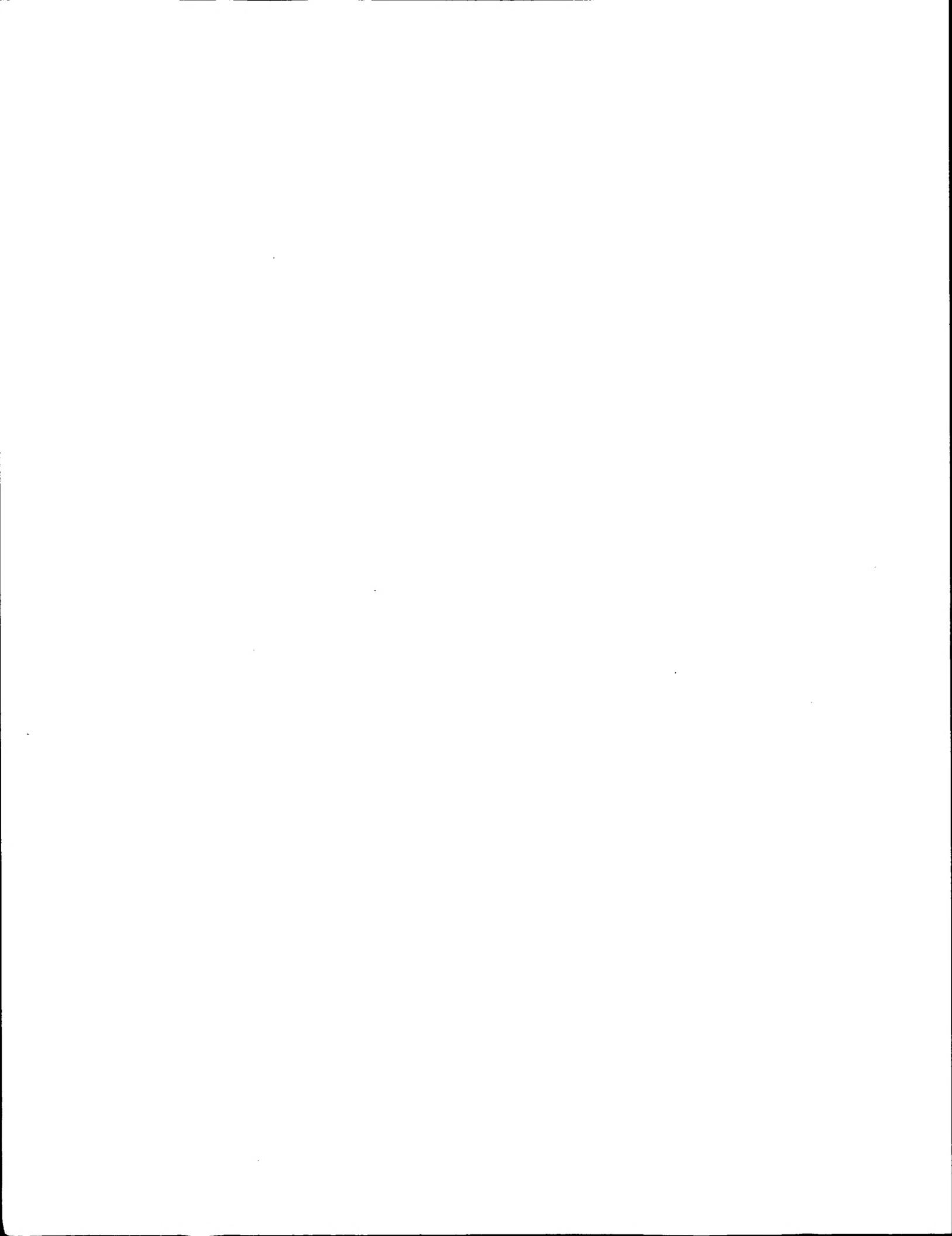
24/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bazzanini, R



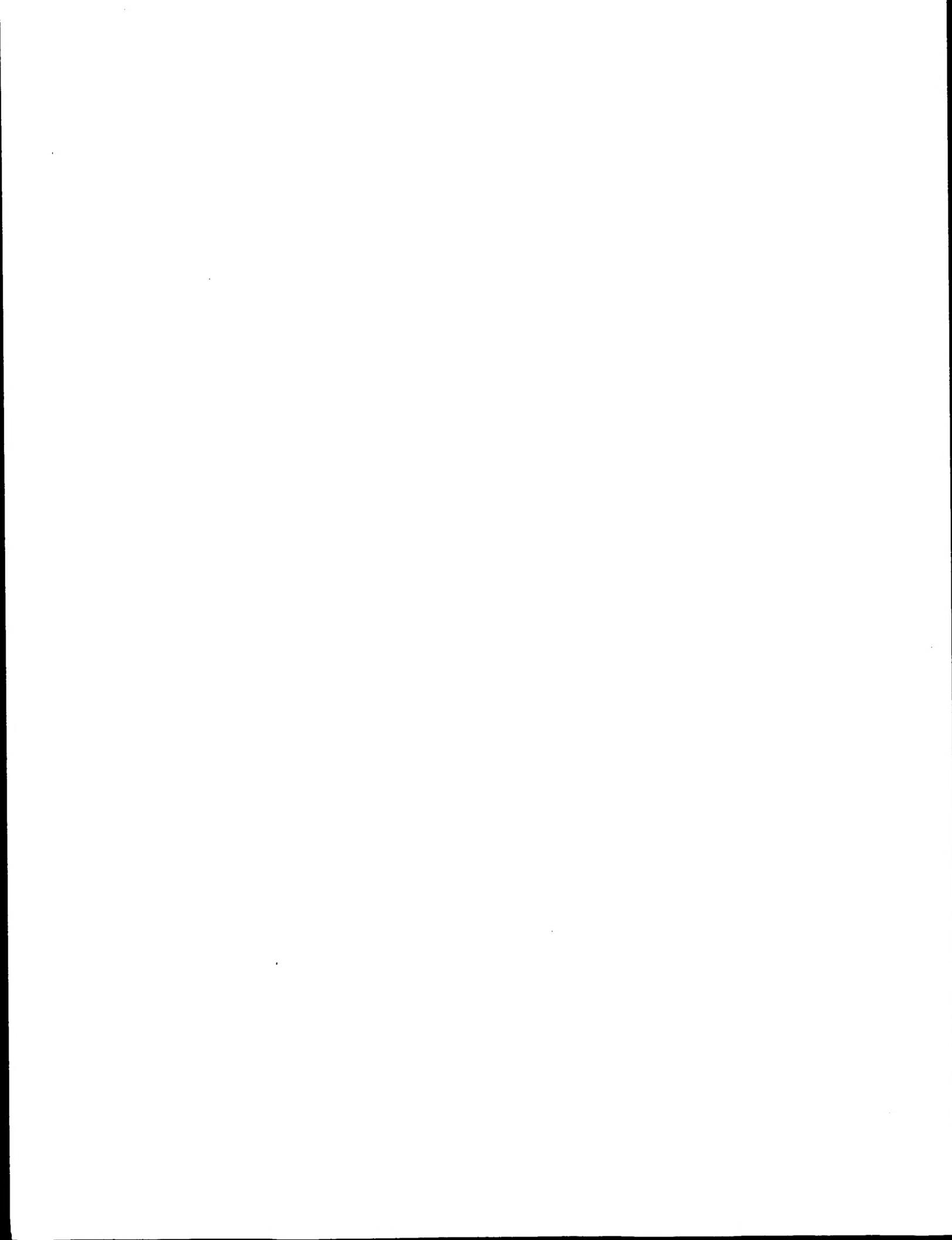
## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/05785

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5 September 1985 (1985-09-05) & JP 60 081117 A (RAION KK), 9 May 1985 (1985-05-09) abstract	1,2,7,9
Y	DE 195 34 723 C (GOLDWELL GMBH) 2 January 1997 (1997-01-02) examples 1,4 claims 1-5	1-9

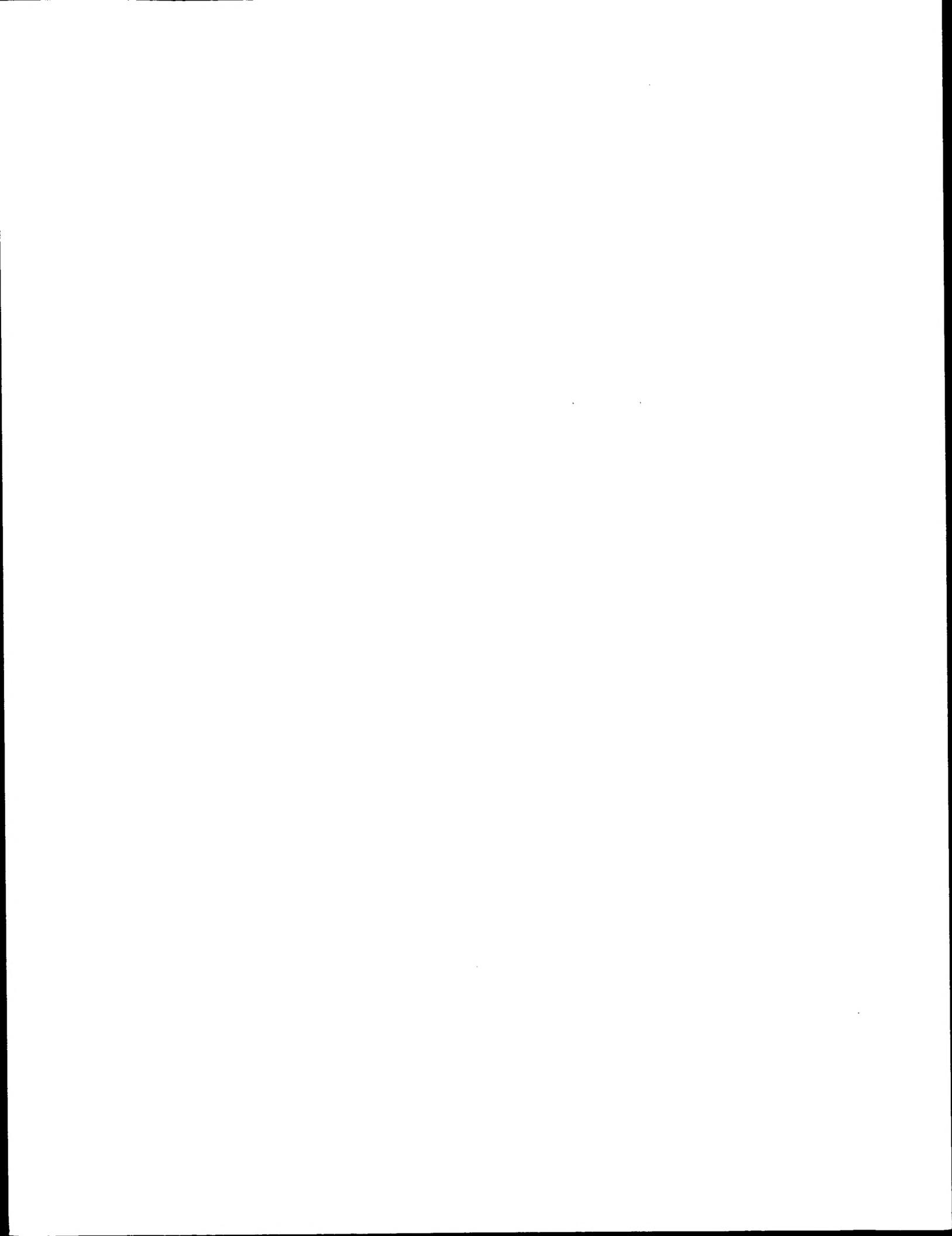


## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatinal Application No  
PCT/EP 99/05785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3009763	A 24-09-1981	JP 56133207	A	19-10-1981
US 5093113	A 03-03-1992	NONE		
JP 60081117	A 09-05-1985	JP 1344948	C	29-10-1986
		JP 61007407	B	06-03-1986
DE 19534723	C 02-01-1997	EP 0764438	A	26-03-1997
		JP 9110654	A	28-04-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Albenzeichen  
PCT/EP 99/05785

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/00 A61K7/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 30 09 763 A (WELLA AG) 24. September 1981 (1981-09-24) Seite 4, Zeile 3-24 Seite 7, Zeile 4 -Seite 8, Zeile 26 Seite 9, Zeile 8 -Seite 10, Zeile 10 Beispiel 1 Ansprüche 1-6	1,2,5,9
Y	—	1-9
X	US 5 093 113 A (RUBINSTEIN ARNOLD ET AL) 3. März 1992 (1992-03-03) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 59 -Spalte 4, Zeile 64 Spalte 6, Zeile 55-68 Tabelle 1 Ansprüche 1,3,6	1,2,6,9
	—	—/—



Witere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechercherbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipieller oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

17. März 2000

Anmeldedatum des Internationalen Recherchenberichts

24/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bazzanini, R

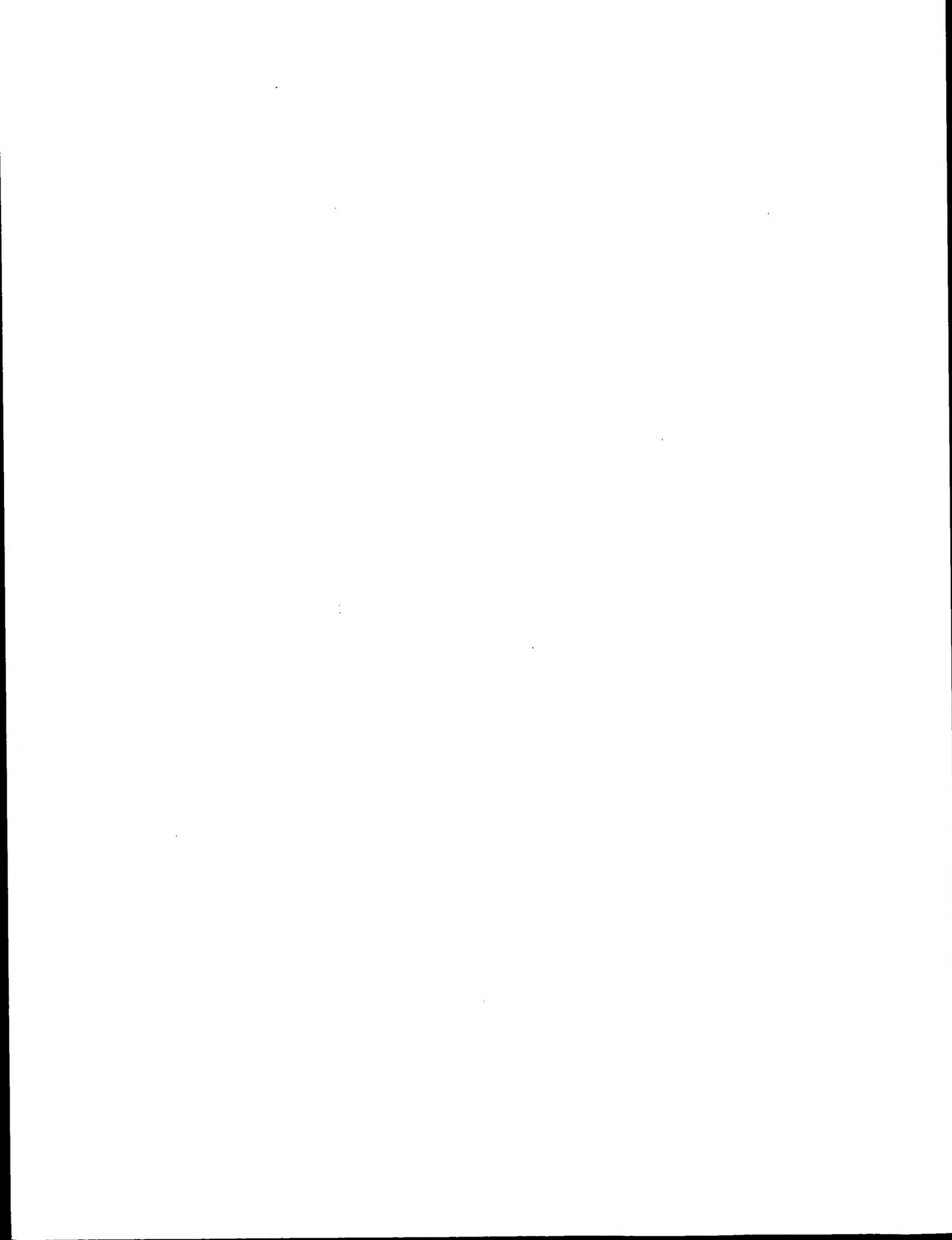


## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Intell. nationales Abzeichen  
PCT/EP 99/05785

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5. September 1985 (1985-09-05) & JP 60 081117 A (RAION KK), 9. Mai 1985 (1985-05-09) Zusammenfassung	1,2,7,9
Y	DE 195 34 723 C (GOLDWELL GMBH) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Beispiele 1,4 Ansprüche 1-5	1-9



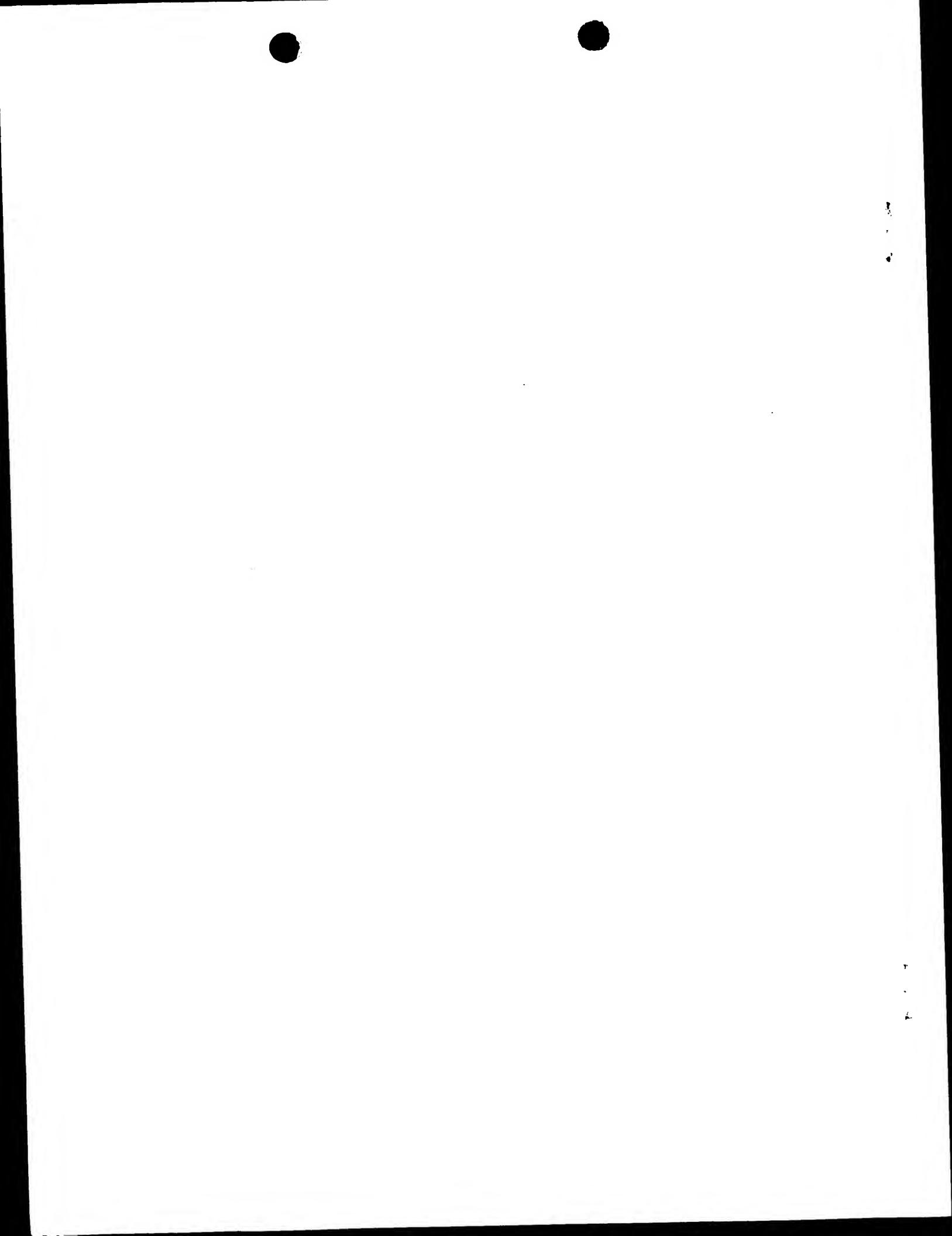
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inten. Aktenzeichen

PCT/EP 99/05785

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3009763	A	24-09-1981	JP	56133207 A		19-10-1981
US 5093113	A	03-03-1992		KEINE		
JP 60081117	A	09-05-1985	JP	1344948 C	29-10-1986	
			JP	61007407 B	06-03-1986	
DE 19534723	C	02-01-1997	EP	0764438 A	26-03-1997	
			JP	9110654 A	28-04-1997	



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 3799 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 05785</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>10/08/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/07/1999</b>
Anmelder		
<b>HANS SCHWARZKOPF GMBH &amp; CO. KG et. al.</b>		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die Internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

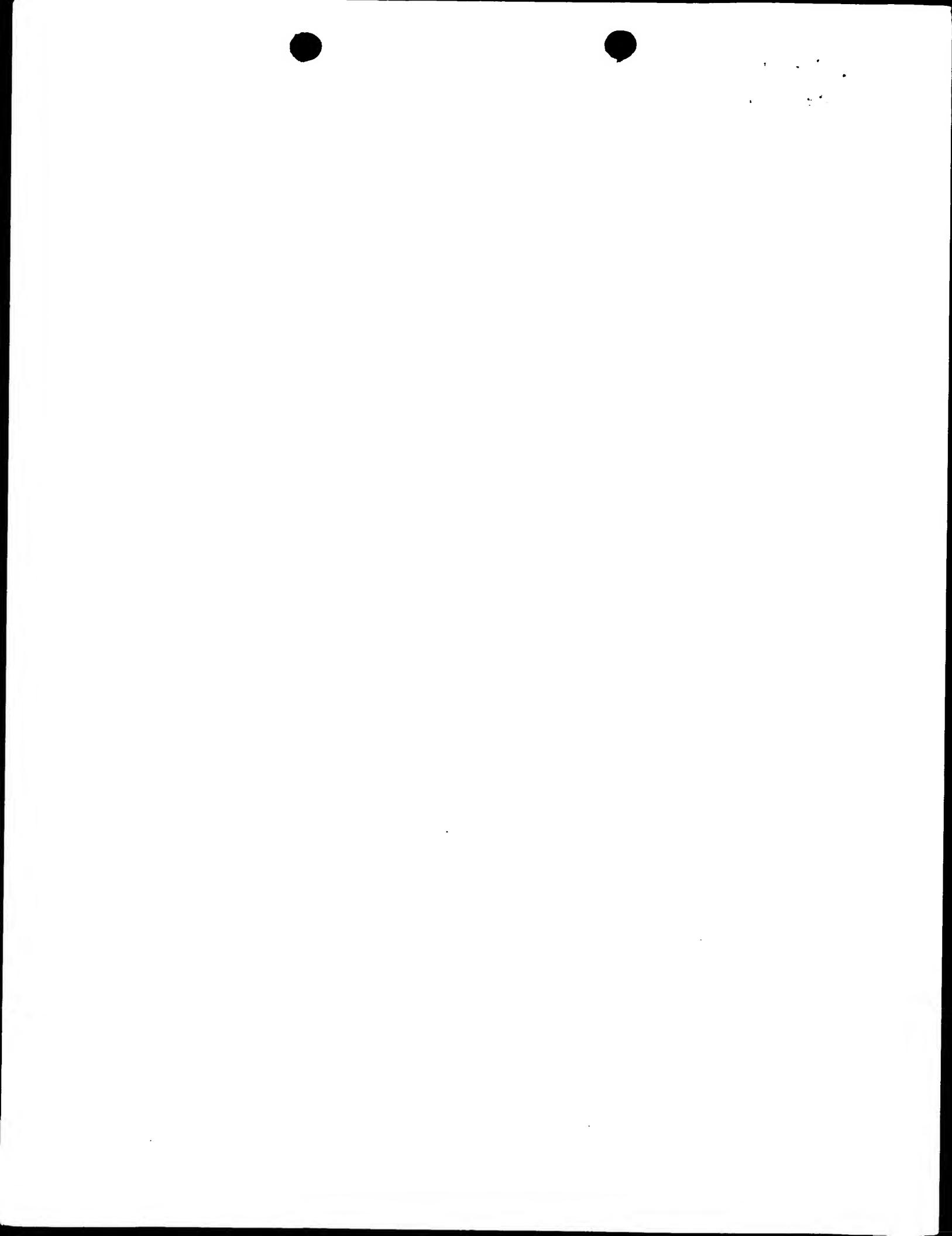
**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/05785

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/00 A61K7/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 30 09 763 A (WELLA AG) 24. September 1981 (1981-09-24) Seite 4, Zeile 3-24 Seite 7, Zeile 4 -Seite 8, Zeile 26 Seite 9, Zeile 8 -Seite 10, Zeile 10 Beispiel 1 Ansprüche 1-6	1,2,5,9
Y	---	1-9
X	US 5 093 113 A (RUBINSTEIN ARNOLD ET AL) 3. März 1992 (1992-03-03) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 59 -Spalte 4, Zeile 64 Spalte 6, Zeile 55-68 Tabelle 1 Ansprüche 1,3,6 ---	1,2,6,9
		-/-

Weiters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipi oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

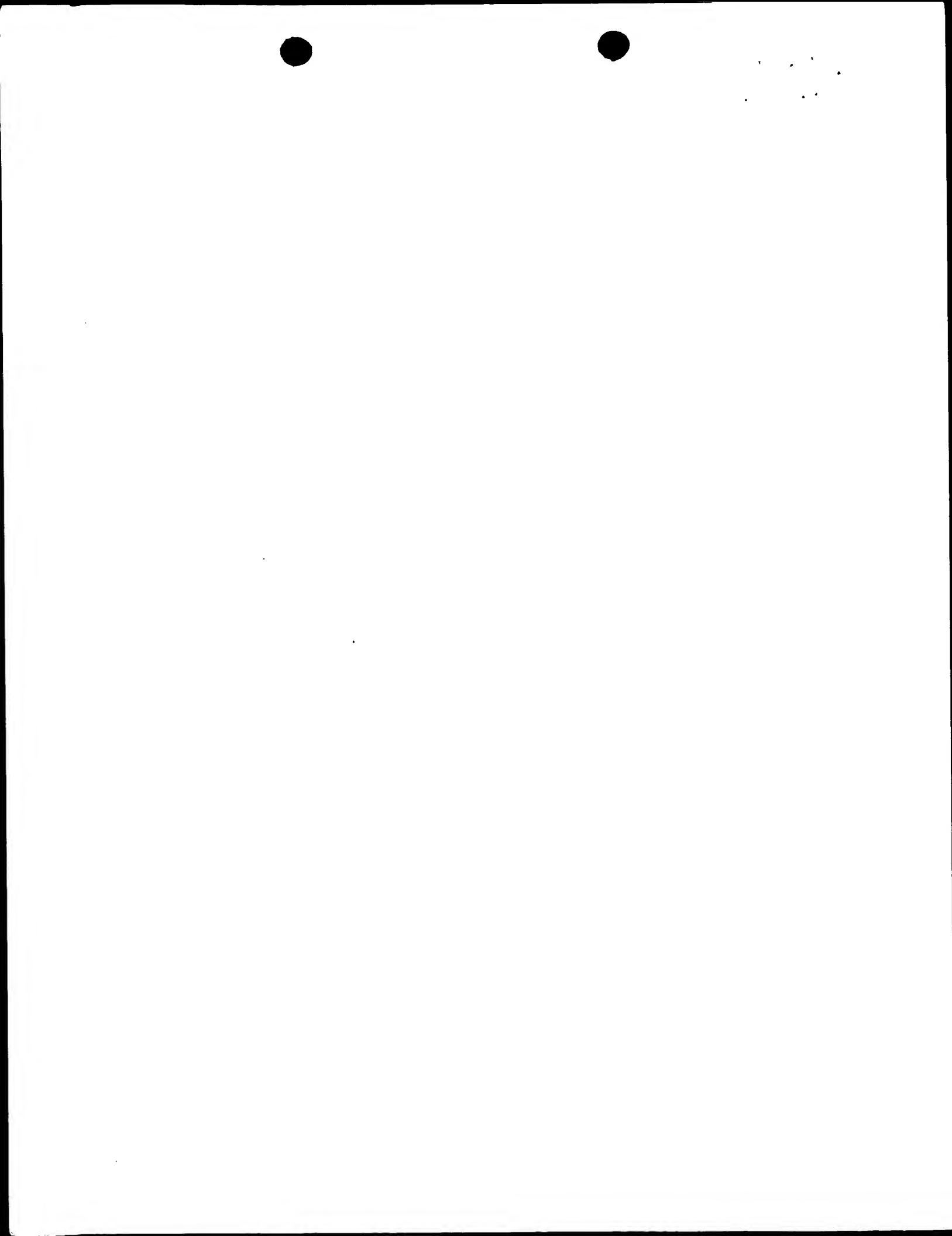
17. März 2000

24/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bazzanini, R



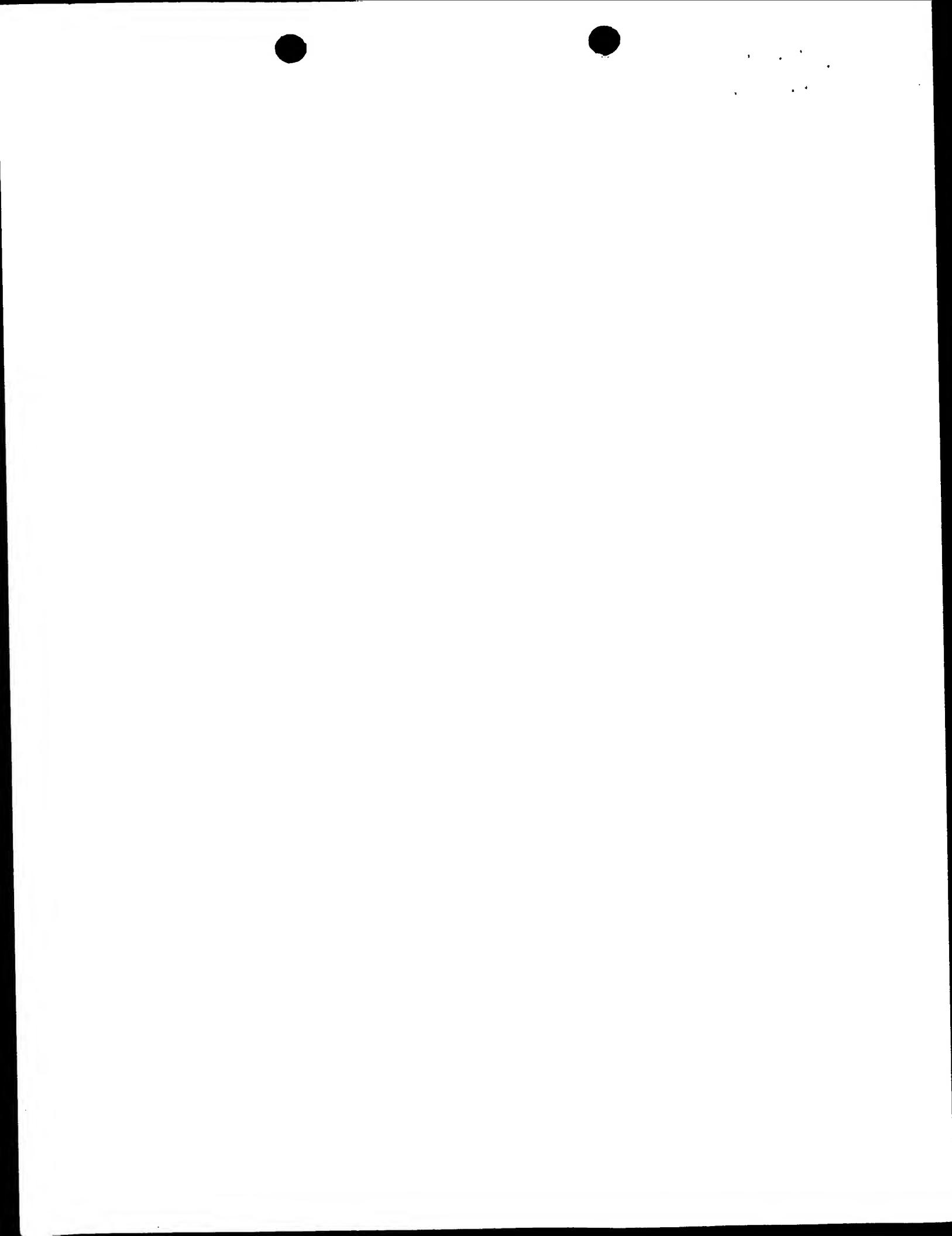
INTERNATIONALER ~~SEARCH~~ SERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05785

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5. September 1985 (1985-09-05) & JP 60 081117 A (RAION KK), 9. Mai 1985 (1985-05-09) Zusammenfassung ---	1,2,7,9
Y	DE 195 34 723 C (GOLDWELL GMBH) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Beispiele 1,4 Ansprüche 1-5 -----	1-9



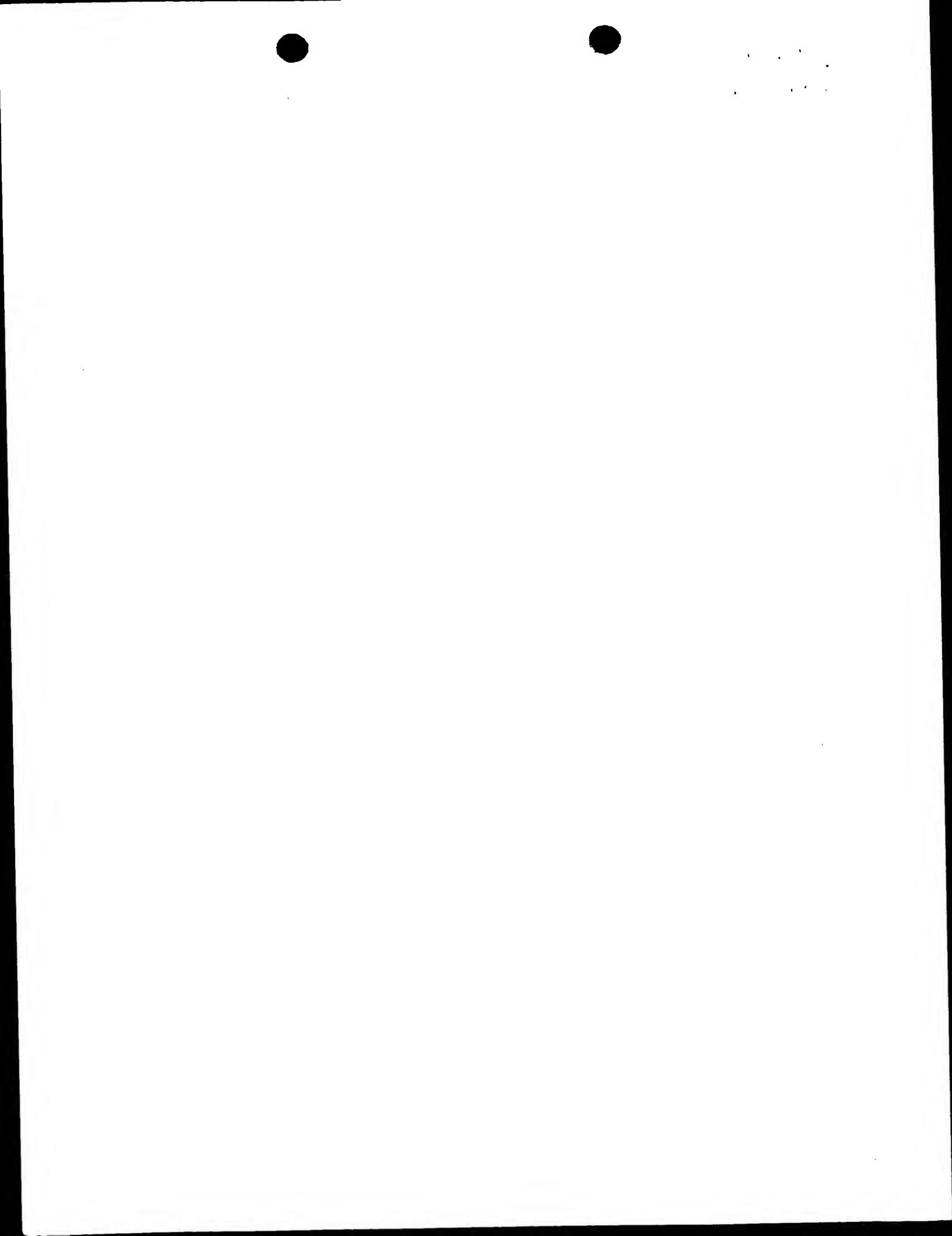
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

**PCT/EP 99/05785**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3009763	A	24-09-1981	JP	56133207 A	19-10-1981
US 5093113	A	03-03-1992	NONE		
JP 60081117	A	09-05-1985	JP	1344948 C	29-10-1986
			JP	61007407 B	06-03-1986
DE 19534723	C	02-01-1997	EP	0764438 A	26-03-1997
			JP	9110654 A	28-04-1997



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60081117  
PUBLICATION DATE : 09-05-85

APPLICATION DATE : 12-10-83  
APPLICATION NUMBER : 58190327

APPLICANT : LION CORP;

INVENTOR : KANEHIRA HIROMI;

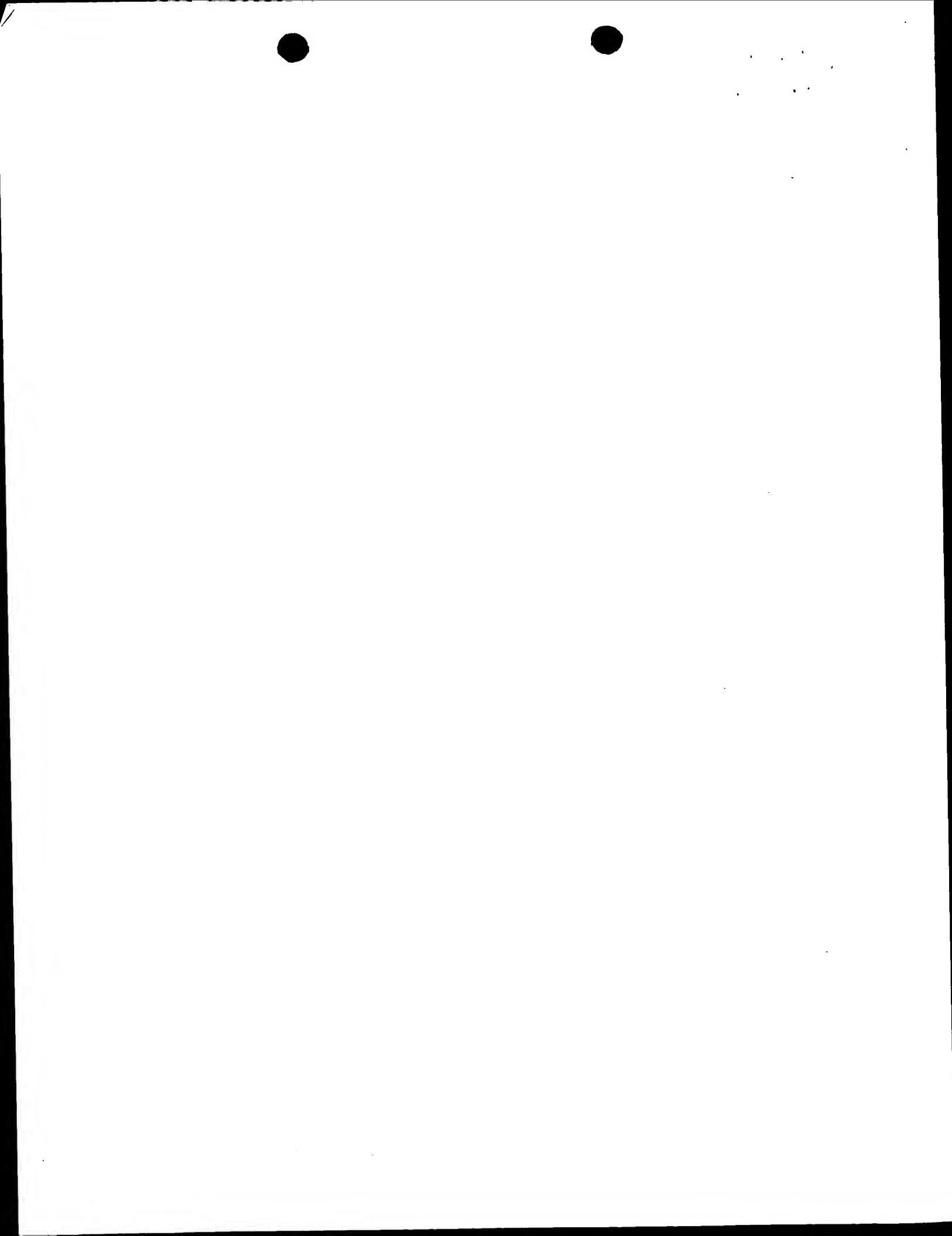
INT.CL. : A61K 7/00

TITLE : LIQUID COSMETIC COMPOSITION OF MULTI-LAYER TYPE

ABSTRACT : PURPOSE: The titled composition useful as a cosmetic such as skin care product, etc., having improved degree of milkiness in shaking, proper separation rate, and good feeling in use, obtained by blending a nitrogen-containing nonionic surface active agent with a liquid oil, and a water-soluble salt in a specific ratio.

CONSTITUTION: The titled composition is obtained by blending 0.01~10wt% nitrogen-containing nonionic surface active agent (e.g., lauric acid diethanolamide, coconut fatty acid diethanolamide, etc.) with 1~95wt% liquid oil (e.g., castor oil, olive oil, etc.), 0.01~10wt% water-soluble salt (e.g., salt, sodium sulfate, etc.), and water. It is a cosmetic which has improved degree of milkiness in shaking, improved separation rate, and good feeling in use. An amount of the liquid oil is 1~95wt%, so the composition is applicable in a wide range from a cosmetic having a low content of oil and dry feeling to a cosmetic oil with high content of oil. Namely, it is applied to hair rinse, toilet lotion, body lotion, etc.

COPYRIGHT: (C) JPO



## **Cosmetic and/or Pharmaceutical Formulations**

---

### **Field of the Invention**

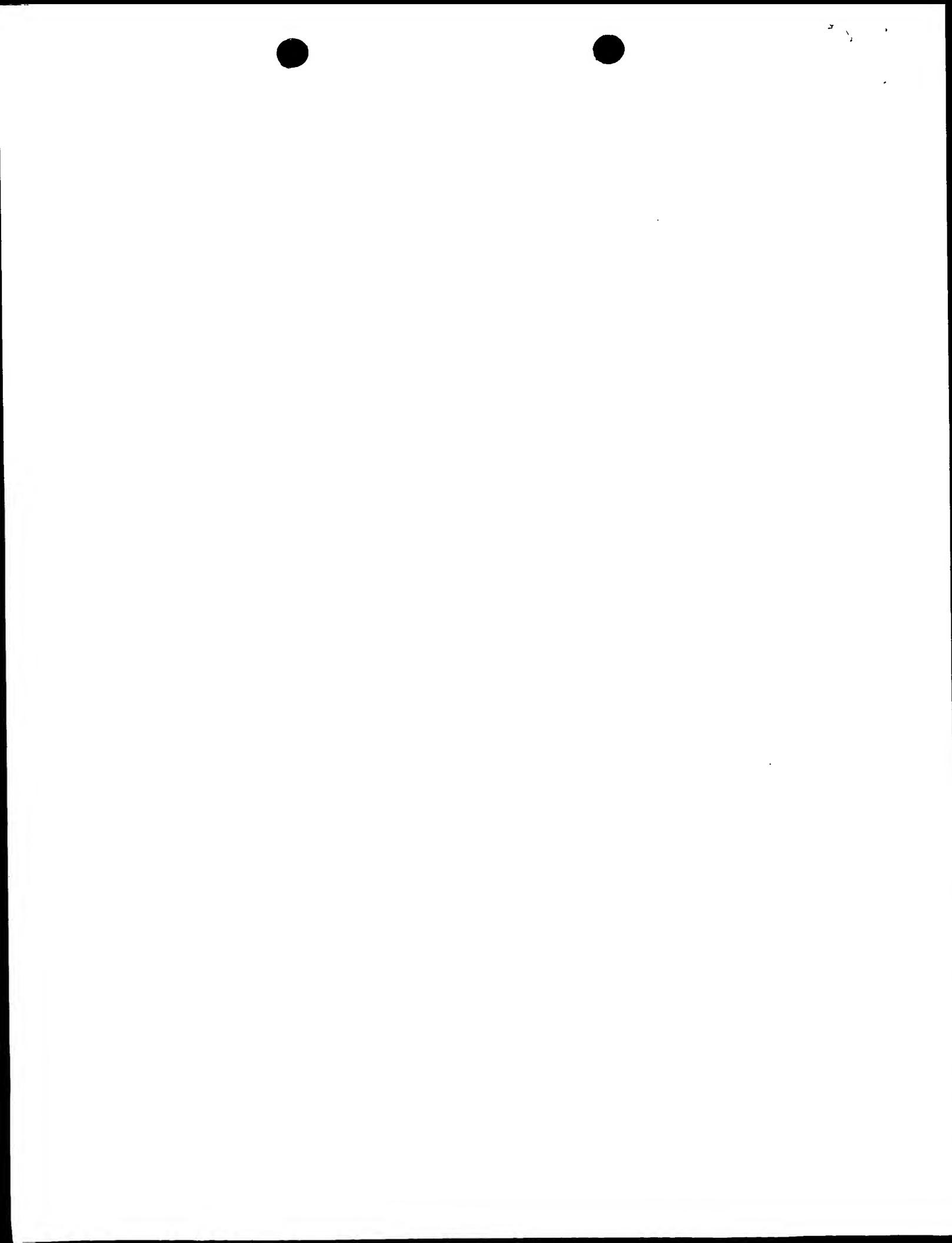
This invention relates to cosmetic and/or pharmaceutical formulations which contain selected dialkyl carbonates as oils and, in addition, emulsifiers, preferably alkyl oligoglucosides, and to the use of the dialkyl carbonates as substitutes for silicone oils.

### **Prior Art**

Silicones are used in skin and hair cosmetics as additives for influencing feel and shine. Unfortunately, a disadvantage of silicones in this regard is the so-called build-up effect. The build-up effect occurs when silicone-containing products are repeatedly applied to skin or hair where they build up a layer of polymers which is difficult to remove simply by washing. In the case of hair in particular, other treatments, for example waving or coloring, can be affected and possibly impaired by the build-up effect. Another disadvantage of many silicone types is their poor biological degradability. The use of silicones in cosmetics has been reviewed, for example, by K. Schnurrbusch in **Seifen-Fette-Öle-Wasche 100, 173 (1974)**.

The use of Guerbet carbonates based on alcohols containing at least 6 carbon atoms as oils for cosmetic formulations is known from **DE-A1 40 40 154** (Henkel). **DE-A1 43 17 683** (Henkel) relates to carbonates based on ethoxylated fatty alcohols and to their use for cleaning hard surfaces.

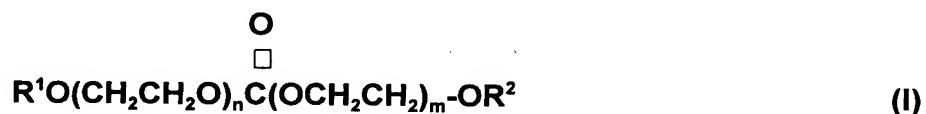
Accordingly, the problem addressed by the present invention was to find substitutes for silicones which would not accumulate in use, but which would nevertheless show comparable performance properties in regard to feel and shine.



## Description of the Invention

The present invention relates to cosmetic and/or pharmaceutical formulations containing

(a) dialkyl carbonates corresponding to formula (I):



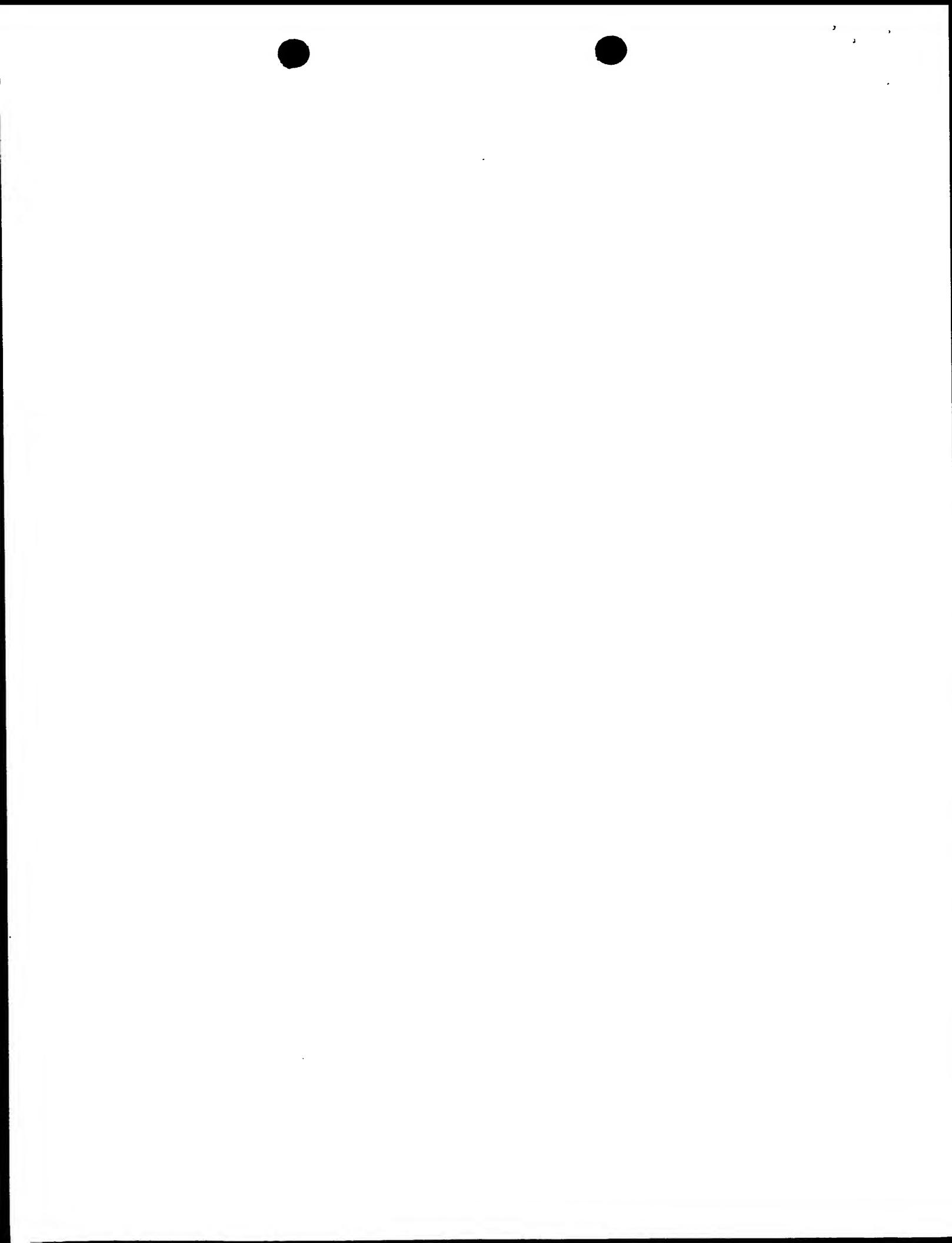
in which R<sup>1</sup> is a linear alkyl and/or alkenyl group containing 6 to 22 carbon atoms, a 2-ethylhexyl, isotridecyl or isostearyl group or a group derived from a polyol containing 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups, R<sup>2</sup> has the same meaning as R<sup>1</sup> or is an alkyl group containing 1 to 5 carbon atoms and n and m independently of one another stand for 0 or numbers of 1 to 100, and

(b) emulsifiers.

It has surprisingly been found that, in sensorial terms, formulations containing the selected dialkyl carbonates perform at least as well as silicone oils in regard to feel and shine without undesirably accumulating on the skin and hair. The present invention also includes the observation that the dialkyl carbonates corresponding to formula (I) are capable of covering a broad spectrum of different sensorial properties.

### Dialkyl carbonates

Dialkyl carbonates are basically known compounds even through some



of the claimed compounds are being described for the first time in the present specification. Basically, they may be prepared by transesterification of dimethyl or diethyl carbonate with the hydroxy compounds mentioned using known methods. A review of these methods can be found, for example, in **Chem. Rev. 96, 951 (1996)**. Dialkyl carbonates corresponding to formula (I) which are particularly suitable for solving the stated problem satisfy one of the following requirements:

- (a)  $R^1$  is a linear alkyl group containing 8 to 18 carbon atoms or a 2-ethylhexyl group and  $R^2$  has the same meaning as  $R^1$  or represents methyl;
- (b)  $R^1$  is a linear alkyl group containing 12 to 18 carbon atoms,  $R^2$  has the same meaning as  $R^1$  or represents methyl and n and m stand for numbers of 1 to 10;
- (c)  $R^1$  is a residue of a polyol selected from the group consisting of glycerol, alkylene glycols, technical oligoglycerol mixtures, methylol compounds, lower alkyl glucosides, sugar alcohols, sugars and aminosugars and  $R^2$  has the same meaning as  $R^1$  or represents a linear or branched alkyl group containing 8 to 12 carbon atoms or methyl.

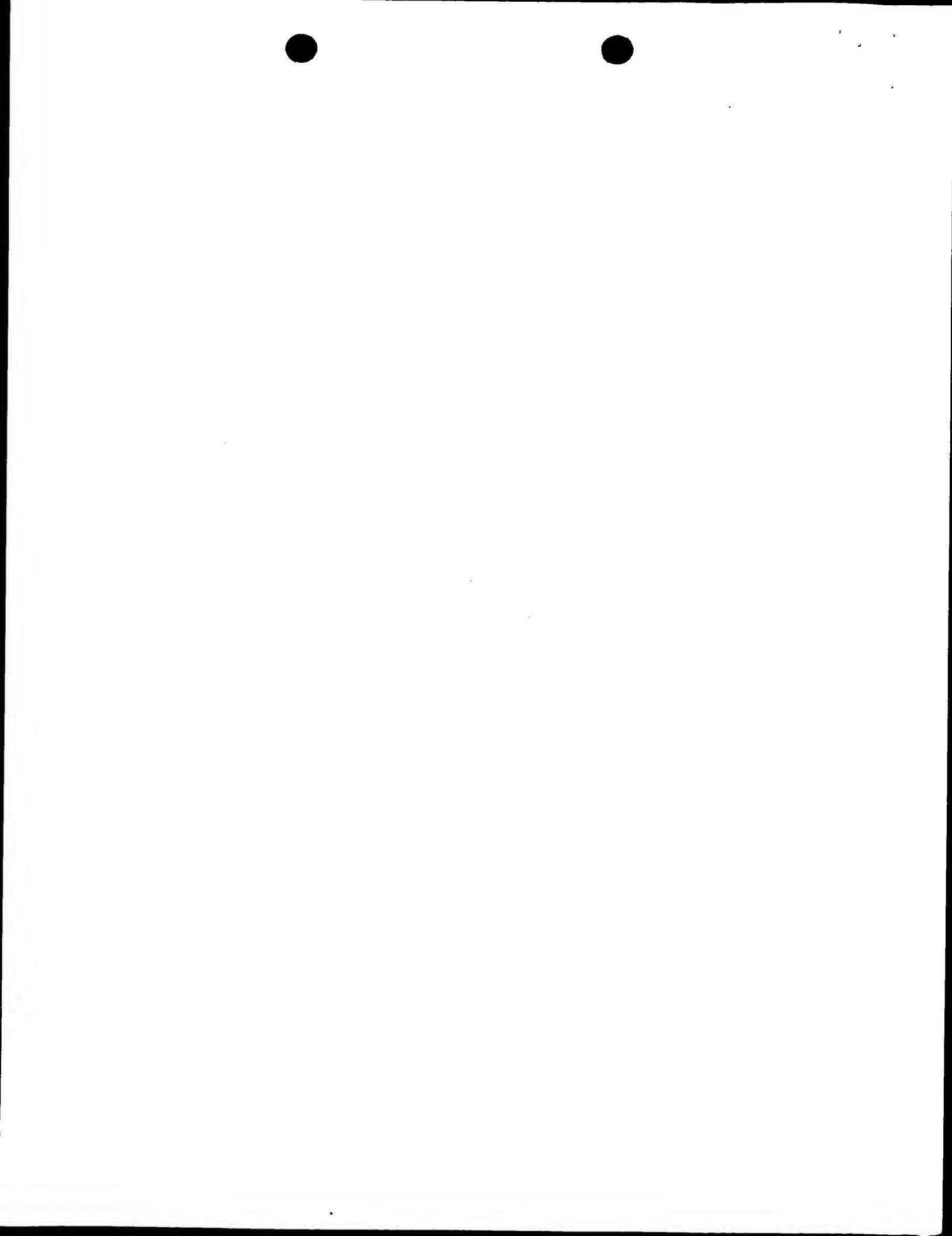
Typical examples of dialkyl carbonates belonging to the two groups (a) and (b) are complete or partial transesterification products of dimethyl and/or diethyl carbonate with caproic alcohol, caprylic alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, capric alcohol, lauryl alcohol, isotridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmitoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, linolyl alcohol, linolenyl alcohol, elaeostearyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol and brassidyl alcohol and the technical mixtures thereof formed, for



example, in the high-pressure hydrogenation of technical methyl esters based on fats and oils or aldehydes from Roelen's oxosynthesis and as monomer fraction in the dimerization of unsaturated fatty alcohols. The transesterification products of the lower carbonates with the alcohols mentioned in the form of their adducts with 1 to 100, preferably 2 to 50 and more preferably 5 to 20 moles of ethylene oxide are also suitable.

The carbonates of group (c) are being described for the first time in the present specification. They are compounds which are obtained by complete or partial transesterification of dimethyl and/or diethyl carbonate with polyols. Polyols suitable for the purposes of the invention preferably contain 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups. Typical examples are

- glycerol;
- alkylene glycols such as, for example, ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol and also polyethylene glycols with an average molecular weight of 100 to 1,000 dalton;
- technical oligoglycerol mixtures with a degree of self-condensation of 1.5 to 10, for example technical diglycerol mixtures with a diglycerol content of 40 to 50% by weight;
- methylol compounds such as, in particular, trimethylol ethane, trimethylol propane, trimethylol butane, pentaerythritol and dipentaerythritol;
- lower alkyl glucosides, more particularly those containing 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group, for example methyl and butyl glucoside;
- sugar alcohols containing 5 to 12 carbon atoms such as, for example, sorbitol or mannitol;
- sugars containing 5 to 12 carbon atoms such as, for example, glucose or sucrose and
- aminosugars such as, for example, glucamine.

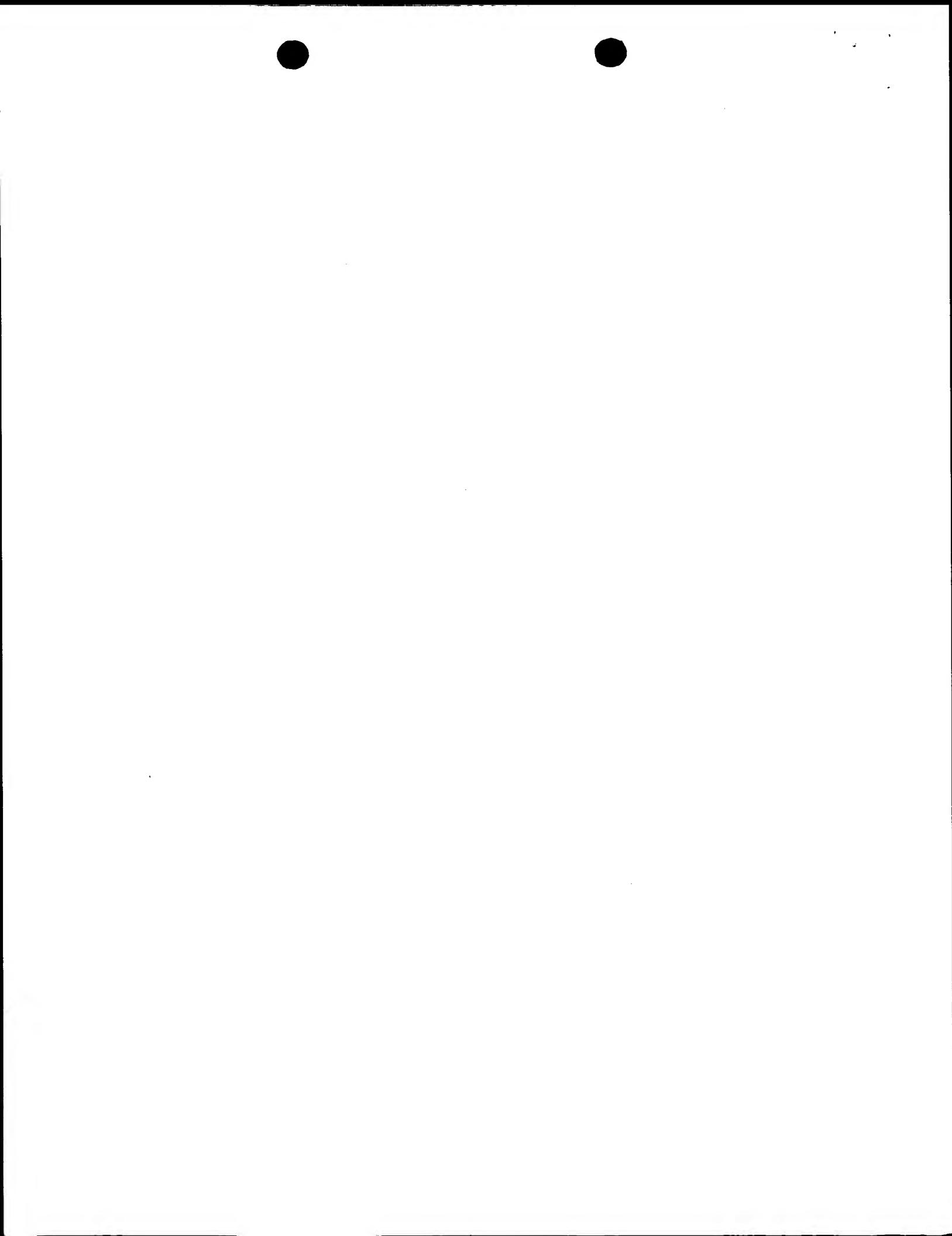


This reaction can of course not only result in replacement of a methyl or ethyl group by a polyol residue, it also gives a mixture in which several hydroxy groups or even all the hydroxyl groups of the polyol are attached to carbonate groups so that an oligomeric or polymeric net structure may even be obtained. In the context of the invention, compounds of this type are also meant to fall within the scope of general formula (I).

### Emulsifiers

Suitable emulsifiers are, for example, nonionic surfactants from at least one of the following groups:

- (1) products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5 moles of propylene oxide to linear fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms, to fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and to alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group;
- (2)  $C_{12/18}$  fatty acid monoesters and diesters of products of the addition of 1 to 30 moles of ethylene oxide to glycerol;
- (3) glycerol monoesters and diesters and sorbitan monoesters and diesters of saturated and unsaturated fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms and ethylene oxide adducts thereof;
- (4) alkyl mono- and oligoglycosides containing 8 to 22 carbon atoms in the alkyl group and ethoxylated analogs thereof;
- (5) adducts of 15 to 60 moles of ethylene oxide with castor oil and/or hydrogenated castor oil;
- (6) polyol esters and, in particular, polyglycerol esters such as, for example, polyglycerol polyricinoleate or polyglycerol poly-12-hydroxystearate. Mixtures of compounds from several of these classes are also suitable;
- (7) products of the addition of 2 to 15 moles of ethylene oxide to castor oil and/or hydrogenated castor oil;

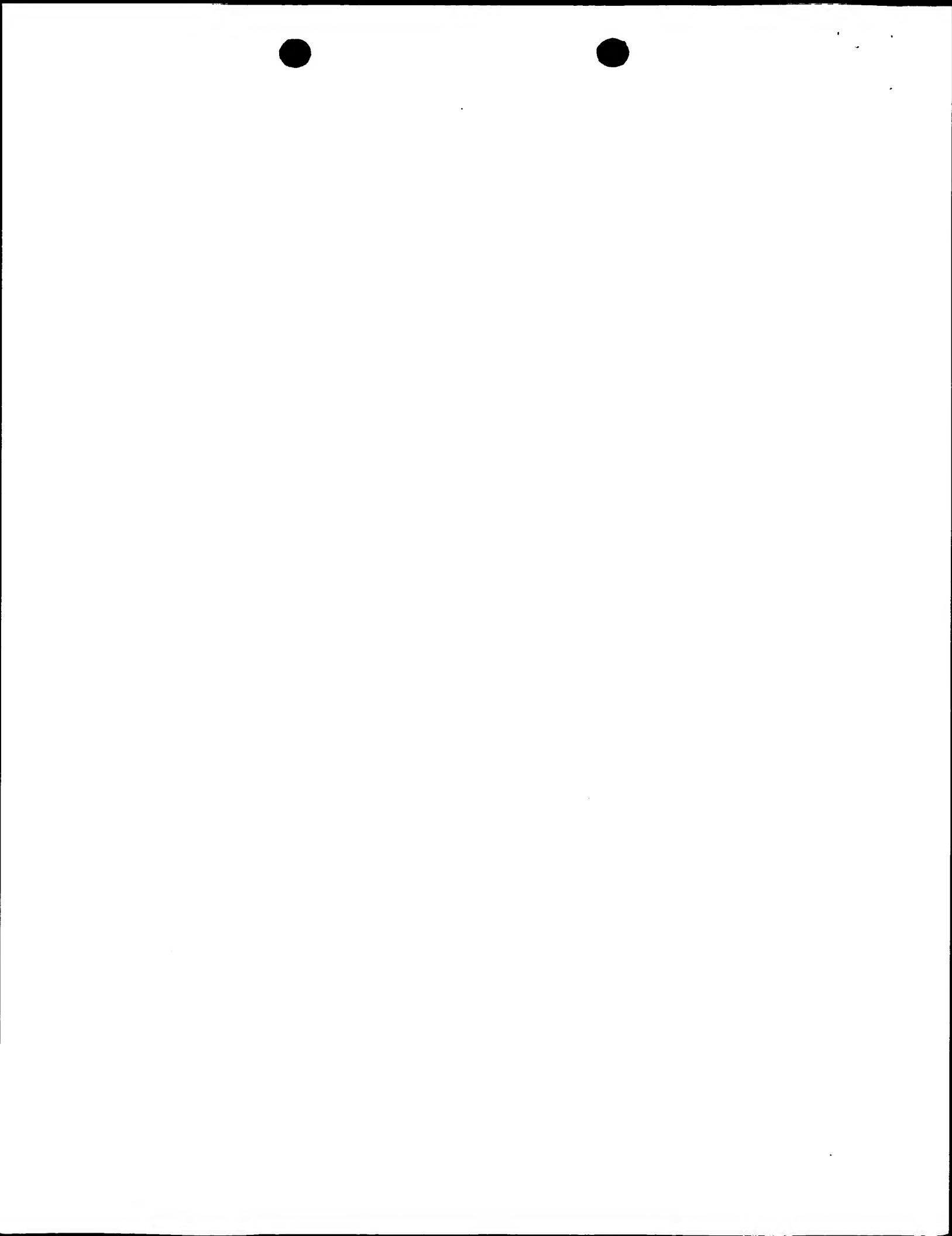


- (8) partial esters based on linear, branched, unsaturated or saturated C<sub>6/22</sub> fatty acids, ricinoleic acid and 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sugar alcohols (for example sorbitol), alkyl glucosides (for example methyl glucoside, butyl glucoside, lauryl glucoside) and polyglucosides (for example cellulose);
- (9) trialkyl phosphates and mono-, di- and/or tri-PEG-alkyl phosphates;
- (10) wool wax alcohols;
- (11) polysiloxane/polyalkyl polyether copolymers and corresponding derivatives;
- (12) mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid and fatty alcohol according to **DE-PS 11 65 574** and/or mixed esters of fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms, methyl glucose and polyols, preferably glycerol,
- (13) polyalkylene glycols and
- (14) hydrophobicized polyacrylates, for example of the Pemulen type.

The addition products of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols, glycerol monoesters and diesters and sorbitan monoesters and diesters of fatty acids or with castor oil are known, commercially available products. They are homolog mixtures of which the average degree of alkoxylation corresponds to the ratio between the quantities of ethylene oxide and/or propylene oxide and substrate with which the addition reaction is carried out. C<sub>12/18</sub> fatty acid monoesters and diesters of addition products of ethylene oxide with glycerol are known as refatting agents for cosmetic formulations from **DE-PS 20 24 051**.

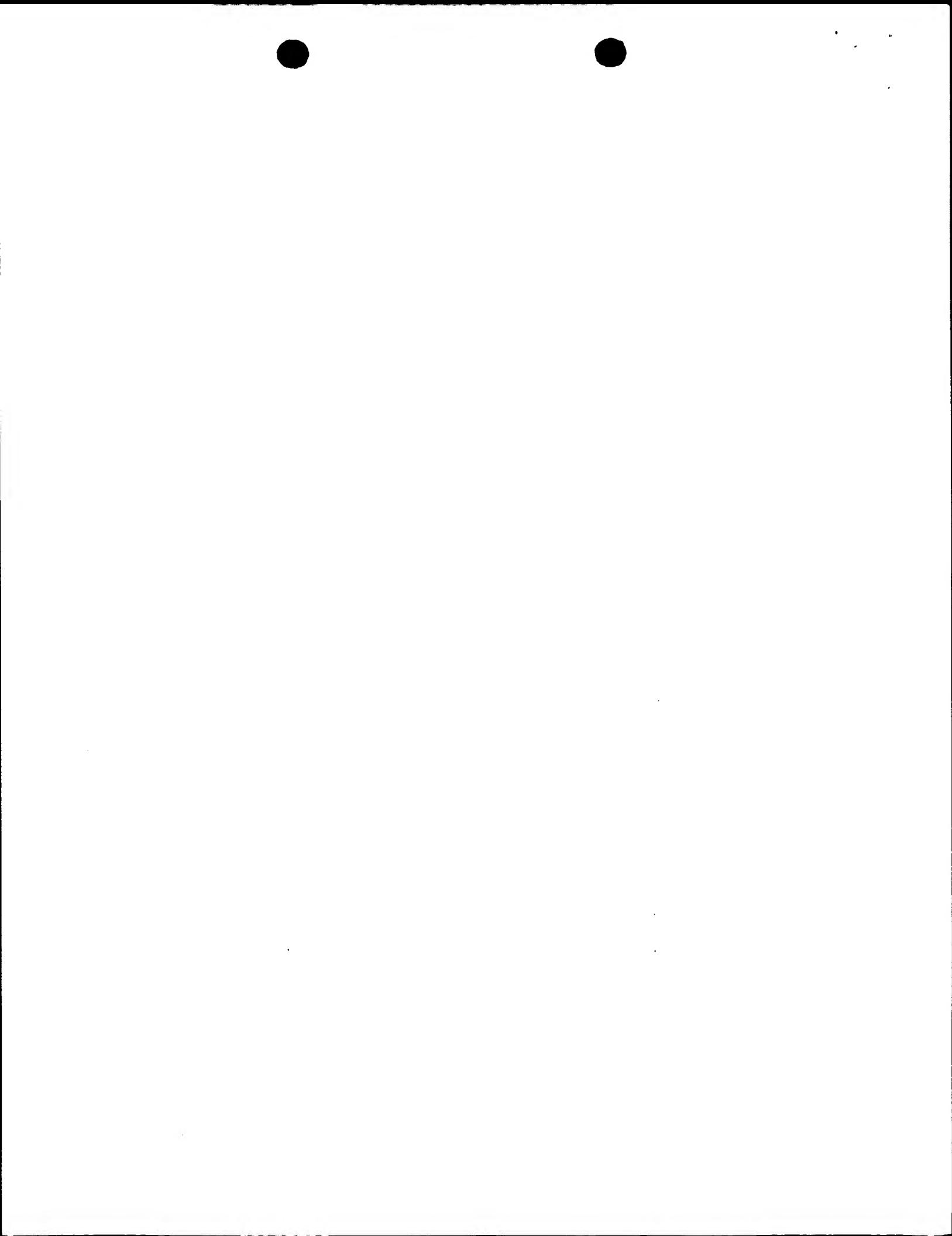
**Alkyl and alkenyl oligoglycosides** are known nonionic surfactants which correspond to formula (II):





where  $R^3$  is an alkyl and/or alkenyl radical containing 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar unit containing 5 or 6 carbon atoms and p is a number of 1 to 10.

They may be obtained by the relevant methods of preparative organic chemistry, for example by acid-catalyzed acetalization of glucose with fatty alcohols. The alkyl and/or alkenyl oligoglycosides may be derived from aldoses or ketoses containing 5 or 6 carbon atoms, preferably glucose. Accordingly, the preferred alkyl and/or alkenyl oligoglycosides are alkyl and/or alkenyl oligoglucosides. The index p in general formula (II) indicates the degree of oligomerization (DP), i.e. the distribution of mono- and oligoglycosides, and is a number of 1 to 10. Whereas p in a given compound must always be an integer and, above all, may assume a value of 1 to 6, the value p for a certain alkyl oligoglycoside is an analytically determined calculated quantity which is generally a broken number. Alkyl and/or alkenyl oligoglycosides having an average degree of oligomerization p of 1.1 to 3.0 are preferably used. Alkyl and/or alkenyl oligoglycosides having a degree of oligomerization of less than 1.7 and, more particularly, between 1.2 and 1.4 are preferred from the applicational point of view. The alkyl or alkenyl radical  $R^3$  may be derived from primary alcohols containing 4 to 11 and preferably 8 to 10 carbon atoms. Typical examples are butanol, caproic alcohol, caprylic alcohol, capric alcohol and undecyl alcohol and the technical mixtures thereof obtained, for example, in the hydrogenation of technical fatty acid methyl esters or in the hydrogenation of aldehydes from Roelen's oxosynthesis. Alkyl oligoglucosides having a chain length of  $C_8$  to  $C_{10}$  (DP = 1 to 3), which are obtained as first runnings in the separation of technical  $C_{8-18}$  coconut oil fatty alcohol by distillation and which may contain less than 6% by weight of  $C_{12}$  alcohol as an impurity, and also alkyl oligoglucosides based on technical  $C_{9/11}$  oxoalcohols (DP = 1 to 3) are preferred. In addition, the alkyl or alkenyl



radical R<sup>3</sup> may also be derived from primary alcohols containing 12 to 22 and preferably 12 to 14 carbon atoms. Typical examples are lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmitoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol and technical mixtures thereof which may be obtained as described above. Alkyl oligoglucosides based on hydrogenated C<sub>12/14</sub> coconut oil fatty alcohol having a DP of 1 to 3 are preferred.

Other suitable emulsifiers are zwitterionic surfactants of the **betaine** type. Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one carboxylate and one sulfonate group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as the N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoalkyl dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoacylaminopropyl dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and cocoacylaminooethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. The fatty acid amide derivative known by the CTFA name of *Cocamidopropyl Betaine* is particularly preferred. Other suitable emulsifiers are ampholytic surfactants. Ampholytic surfactants are surface-active compounds which, in addition to a C<sub>8/18</sub> alkyl or acyl group, contain at least one free amino group and at least one -COOH or -SO<sub>3</sub>H group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylaminopropionic acids and alkylaminoacetic acids containing around 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic



surfactants are N-cocoalkylaminopropionate, cocoacylaminoethyl aminopropionate and C<sub>12/18</sub> acyl sarcosine. Besides the ampholytic emulsifiers, quaternary emulsifiers may also be used, those of the esterquat type, preferably methyl-quaternized difatty acid triethanolamine ester salts, being particularly preferred. All in all, it is preferred to use alkyl oligoglucosides, betaines and polyglycerol poly-12-hydroxystearates.

The formulations normally contain the dialkyl carbonates and the emulsifiers in quantities of 0.1 to 20% by weight and preferably in quantities of 1 to 10% by weight, based on the formulations, the ratio by weight of the dialkyl carbonates to the emulsifiers generally being from 30:1 to 1:20 and preferably from 5:1 to 1:10. This ratio is preferably from 1:5 to 1:10 in the case of rinse-off products and from 5:1 to 1:1 in the case of leave-on products.

### **Commercial Applications**

The dialkyl carbonates to be used in accordance with the present invention have excellent sensorial properties on the skin and hair which are in no way inferior to those of silicone oils. Accordingly, the present invention also relates to their use as substitutes for silicone oils for the production of cosmetic and/or pharmaceutical formulations.

#### Cosmetic and/or pharmaceutical formulations

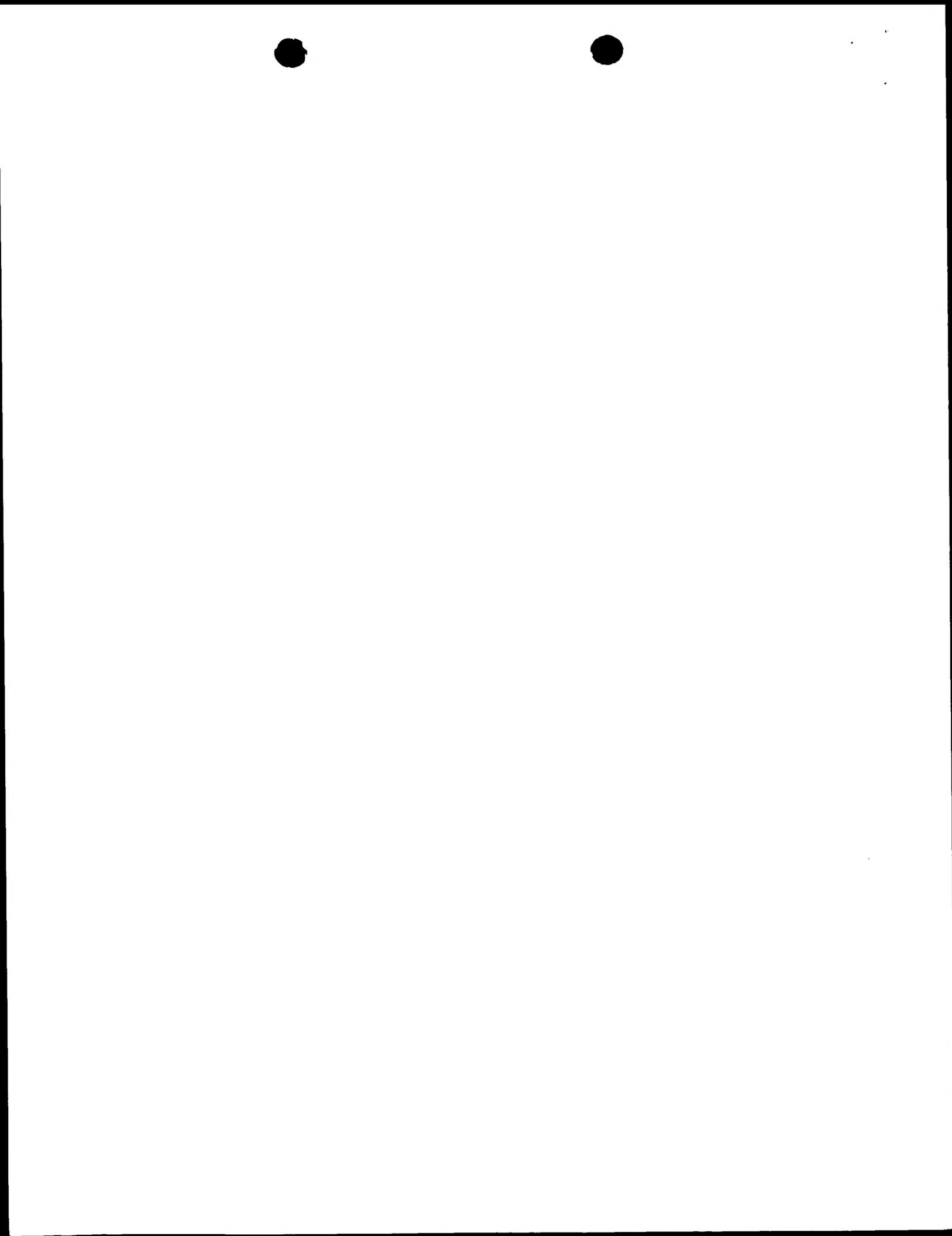
The formulations according to the invention, for example hair shampoos, hair lotions, foam baths, cremes, lotions or emollients, may additionally contain mild surfactants, other oils, superfatting agents, stabilizers, waxes, consistency regulators, thickeners, cationic polymers, biogenic agents, antidandruff agents, film formers, preservatives, hydrotropes, solubilizers, UV filters, insect repellents, self-tanning agents, dyes and fragrances as further auxiliaries and additives.



Typical examples of suitable mild **surfactants**, i.e. surfactants with particular dermatological compatibility, are fatty alcohol polyglycol ether sulfates, monoglyceride sulfates, mono- and/or dialkyl sulfosuccinates, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, fatty acid glutamates, ether carboxylic acids, alkyl oligoglucosides, fatty acid glucamides, alkylamidobetaines and/or protein fatty acid condensates, preferably based on wheat proteins.

Suitable other **oils** are, for example, Guerbet alcohols based on fatty alcohols containing 6 to 18 and preferably 8 to 10 carbon atoms, esters of linear C<sub>6-22</sub> fatty acids with linear C<sub>6-22</sub> fatty alcohols, esters of branched C<sub>6-13</sub> carboxylic acids with linear C<sub>6-22</sub> fatty alcohols, esters of linear C<sub>6-22</sub> fatty acids with branched alcohols, more particularly 2-ethyl hexanol, esters of linear and/or branched fatty acids with polyhydric alcohols (for example propylene glycol, dimer diol or trimer triol) and/or Guerbet alcohols, triglycerides based on C<sub>6-10</sub> fatty acids, esters of C<sub>6-22</sub> fatty alcohols and/or Guerbet alcohols with aromatic carboxylic acids, more particularly benzoic acid, vegetable oils, branched primary alcohols, substituted cyclohexanes, linear C<sub>6-22</sub> fatty alcohol carbonates, Guerbet carbonates, dialkyl ethers, silicone oils and/or aliphatic or naphthenic hydrocarbons.

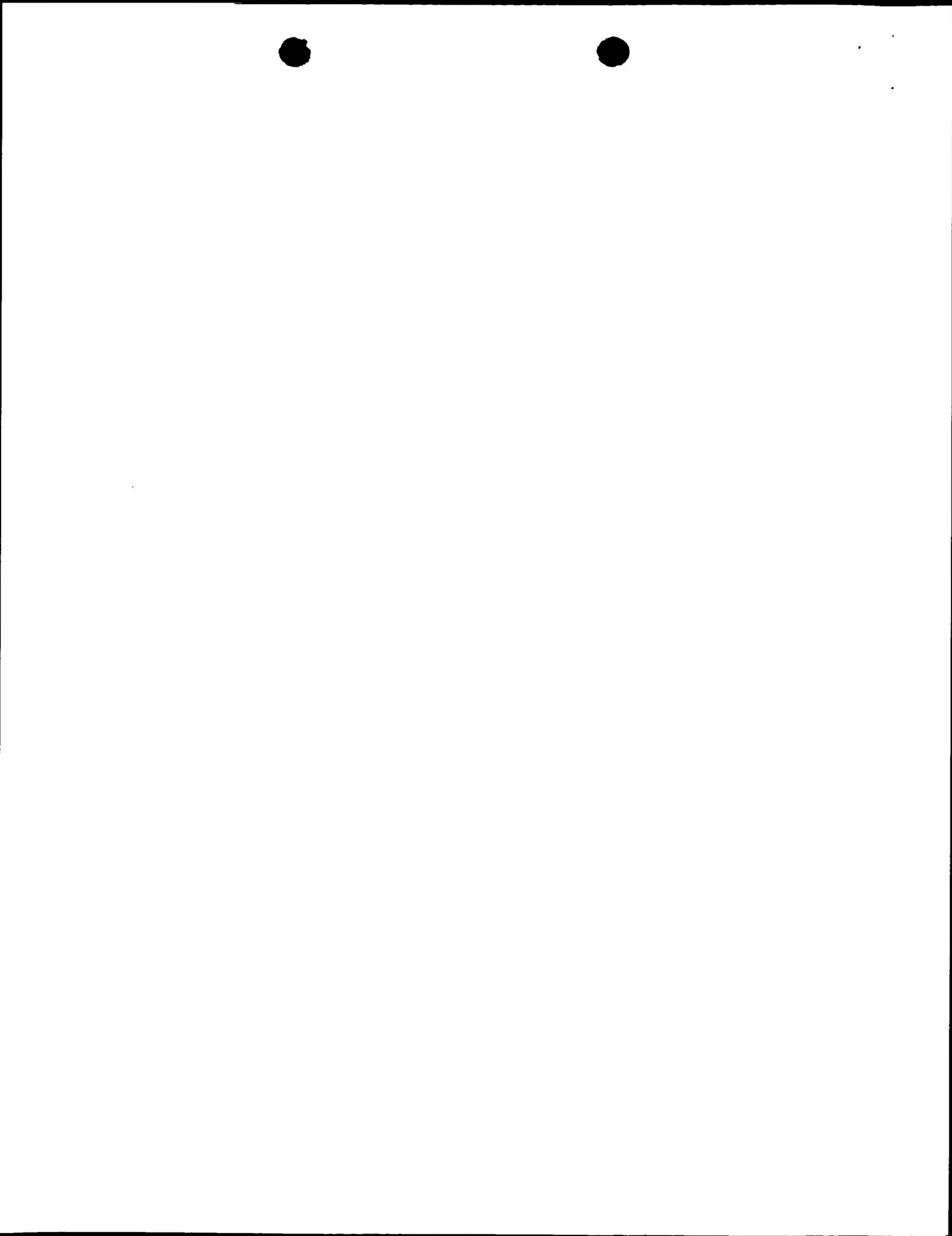
The **superfattening agents** used may be such substances as, for example, lanolin and lecithin and polyethoxylated or acylated lanolin and lecithin derivatives, polyol fatty acid esters, monoglycerides and fatty acid alkanolamides, the latter also serving as foam stabilizers. Suitable **consistency regulators** are, above all, fatty alcohols containing 12 to 22 and preferably 16 to 18 carbon atoms and, in addition, partial glycerides. These substances are preferably used in combination with alkyl oligoglucosides and/or fatty acid-N-methyl glucamides of the same chain length and/or polyglycerol poly-12-hydroxystearates. Suitable **thickeners** are, for example, polysaccharides, more particularly xanthan gum, guar gum, agar agar,



alginates and tyloses, carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, relatively high molecular weight polyethylene glycol monoesters and diesters of fatty acids, polyacrylates (for example Carbopol® [Goodrich] or Synthalean® [Sigma]), polyacrylamides, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone, surfactants such as, for example, ethoxylated fatty acid glycerides, esters of fatty acids with polyols such as, for example, pentaerythritol or trimethylol propane, narrow-range fatty alcohol ethoxylates or alkyl oligoglucosides and electrolytes such as sodium chloride and ammonium chloride.

Suitable **cationic polymers** are, for example, cationic cellulose derivatives such as, for example, the quaternized hydroxyethyl cellulose available under the name of Polymer JR 400® from Amerchol, cationic starch, copolymers of diallyl ammonium salts and acrylamides, quaternized vinyl pyrrolidone/vinyl imidazole polymers such as, for example, Luviquat® (BASF), condensation products of polyglycols and amines, quaternized collagen polypeptides such as, for example, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L Grünau), quaternized wheat polypeptides, polyethyleneimine, cationic silicone polymers such as, for example, Amidomethicone, copolymers of adipic acid and dimethyl aminohydroxypropyl diethylenetriamine (Cartaretine®, Sandoz), copolymers of acrylic acid with dimethyl diallyl ammonium chloride (Merquat® 550, Chemviron), polyamino-polyamides as described, for example, in **FR-A 225840** and crosslinked water-soluble polymers thereof, cationic chitin derivatives such as, for example, quaternized chitosan, optionally in microcrystalline distribution, condensation products of dihaloalkyls such as, for example, dibromobutane with bis-dialkylamines such as, for example, bis-dimethylamino-1,3-propane, cationic guar gum such as, for example, Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 of Celanese, quaternized ammonium salt polymers such as, for example, Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 of Miranol.

Since the problem addressed by the present invention was *inter alia*



to replace **silicone compounds** in the formulations, the additional presence of these compounds, although not essential, is not ruled out in principle. Suitable silicone compounds are, for example, dimethyl polysiloxanes, methyl phenyl polysiloxanes, cyclic silicones and amino-, fatty acid-, alcohol-, polyether-, epoxy-, fluorine- and/or alkyl-modified silicone compounds which may be both liquid and resin-like at room temperature. Typical examples of **fats** are glycerides while suitable **waxes** are *inter alia* beeswax, carnauba wax, candelilla wax, montan wax, paraffin wax or microwaxes, optionally in combination with hydrophilic waxes, for example cetostearyl alcohol, or partial glycerides. The **pearlescent waxes** used may be, in particular, mono- and difatty acid esters of polyalkylene glycols, partial glycerides or esters of fatty alcohols with polybasic carboxylic acids or hydroxycarboxylic acids. Suitable **stabilizers** are metal salts of fatty acids such as, for example, magnesium, aluminium and/or zinc stearate. **Biogenic agents** in the context of the invention are, for example, tocopherol, tocopherol acetate, tocopherol palmitate, ascorbic acid, retinol, bisabolol, allantoin, phytantriol, panthenol, AHA acids, plant extracts and vitamin complexes. Suitable **antidandruff agents** are climbazol, octopirox and zinc pyrethion. Typical **film formers** are, for example, chitosan, microcrystalline chitosan, quaternized chitosan, polyvinyl pyrrolidone, vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers, polymers of the acrylic acid series, quaternary cellulose derivatives, collagen, hyaluronic acid and salts thereof and similar compounds.

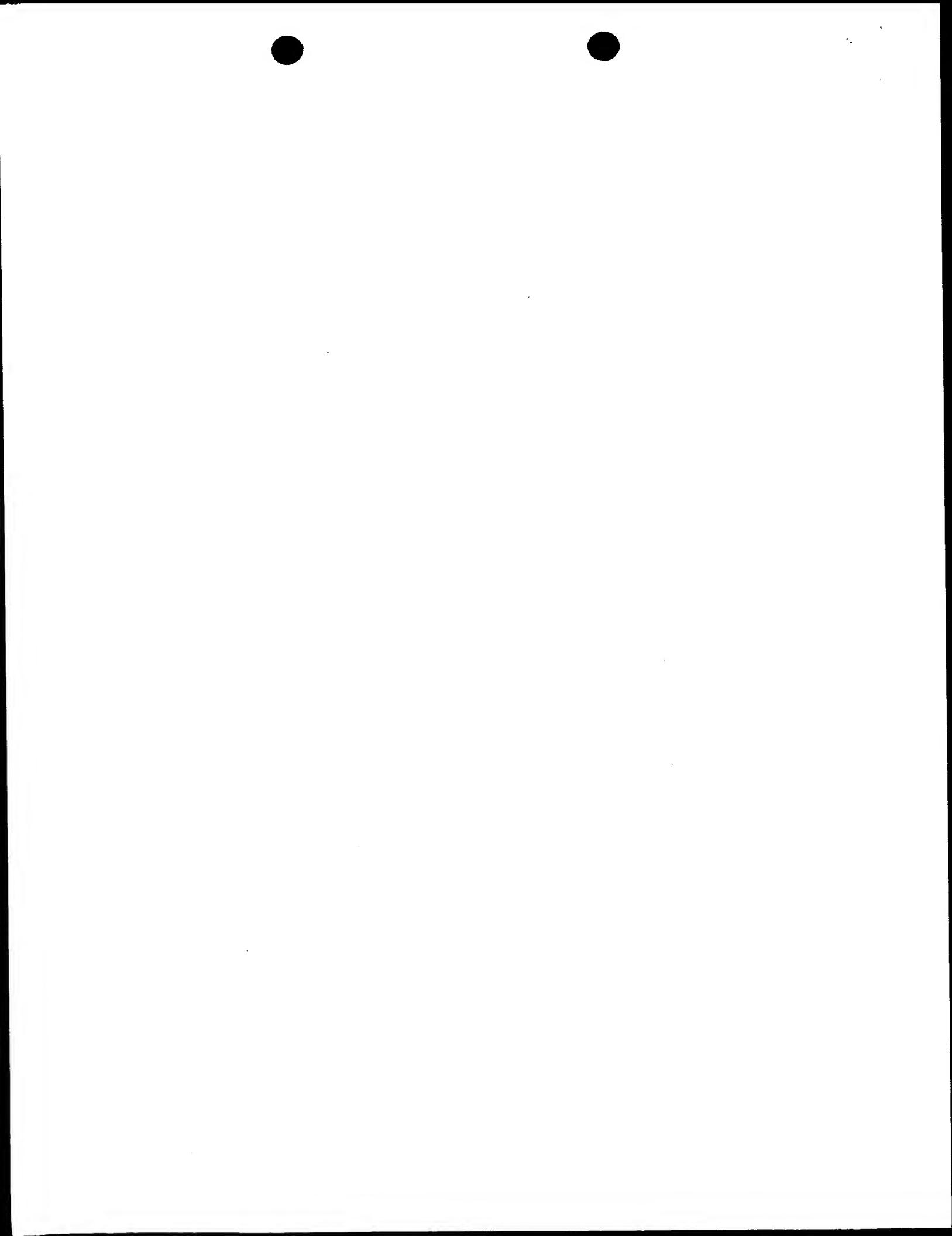
In the context of the invention, **UV filters** are organic compounds which are capable of absorbing ultraviolet rays and of releasing the energy absorbed in the form of longer wave radiation, for example heat. Typical examples are 4-aminobenzoic acid and esters and derivatives thereof (for example 2-ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoate or p-dimethylaminobenzoic acid octyl ester), methoxycinnamic acid and derivatives thereof (for example 4-methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl ester), benzophenones (for example



oxybenzone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone), dibenzoyl methanes, salicylate esters, 2-phenyl benzimidazole-5-sulfonic acid, 1-(4-tert.butyl-phenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione, 3-(4'-methyl)-benzylidene-bornan-2-one, methylbenzylidene camphor and the like. Other suitable UV filters are finely disperse metal oxides and salts, for example titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, aluminium oxide, cerium oxide, zirconium oxide, silicates (talcum) and barium sulfate. The particles should have an average diameter of less than 100 nm, preferably from 5 to 50 nm and more preferably from 15 to 30 nm. They may be spherical in shape although ellipsoidal particles or other non-spherical particles may also be used. Besides the two above-mentioned groups of primary light filters, secondary light filters of the antioxidant type, which interrupt the photochemical reaction chain initiated when UV radiation penetrates into the skin, may also be used. Typical examples of these secondary light filters are Superoxid-Dismutase, tocopherols (vitamin E) and ascorbic acid (vitamin C).

In addition, **hydrotropes** such as, for example, ethanol, isopropyl alcohol or polyols may be used to improve flow behavior. Suitable polyols preferably contain 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups. Typical examples are

- glycerol;
- alkylene glycols such as, for example, ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol and polyethylene glycols having an average molecular weight of 100 to 1,000 dalton;
- technical oligoglycerol mixtures with a degree of self-condensation of 1.5 to 10 such as, for example, technical diglycerol mixtures with a diglycerol content of 40 to 50% by weight;
- methylol compounds such as, in particular, trimethylol ethane, trimethylol propane, trimethylol butane, pentaerythritol and dipentaerythritol;



- lower alkyl glucosides, particularly those containing 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group, for example methyl and butyl glucoside;
- sugar alcohols containing 5 to 12 carbon atoms such as, for example, sorbitol or mannitol;
- sugars containing 5 to 12 carbon atoms such as, for example, glucose or sucrose and
- aminosugars such as, for example, glucamine.

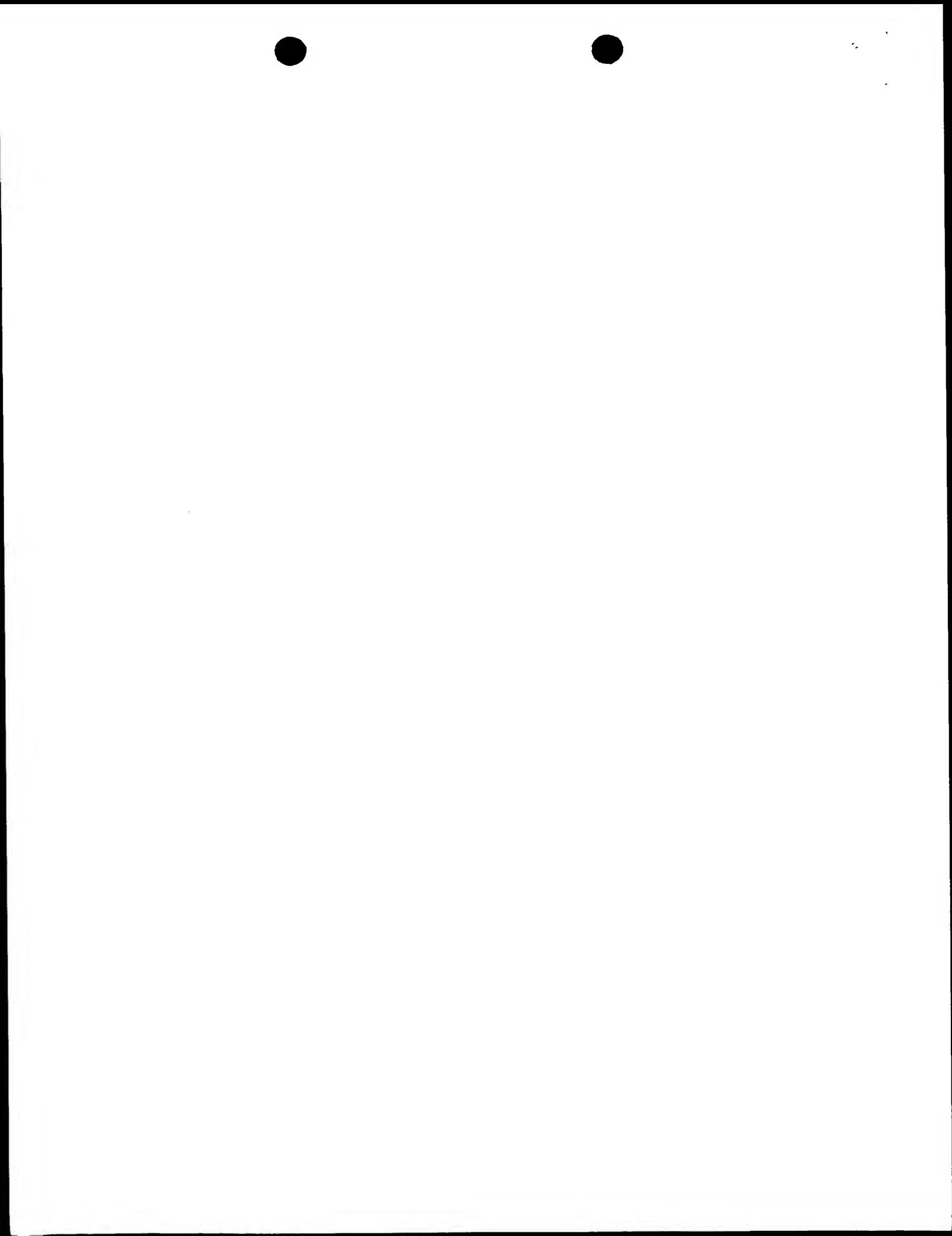
Suitable **preservatives** are, for example, phenoxyethanol, formaldehyde solution, parabens, pentanediol or sorbic acid. Suitable **insect repellents** are N,N-diethyl-m-toluamide, pentane-1,2-diol or Insect Repellent 3535. A suitable **self-tanning agent** is dihydroxyacetone. Suitable **dyes** are any of the substances suitable and licensed for cosmetic purposes as listed, for example, in the publication "**Kosmetische Färbemittel**" of the **Farbstoff-kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pages 81 to 106**. These dyes are normally used in concentrations of 0.001 to 0.1% by weight, based on the mixture as a whole.

The total percentage content of auxiliaries and additives may be from 1 to 50% by weight and is preferably from 5 to 40% by weight, based on the particular formulation. The formulations may be prepared by standard cold or hot processes and are preferably produced by the phase inversion temperature method.

### Examples

---

Various hair shampoos containing dialkyl carbonates (formulations F1 to F7) and silicone (comparison formulation F8) were evaluated for feel and shine on a scale of 1 (= pleasant soft feel, brilliant shine) to 5 (= hard, dull) by a panel of 20 volunteers in the well-known half-head test. For qualitative

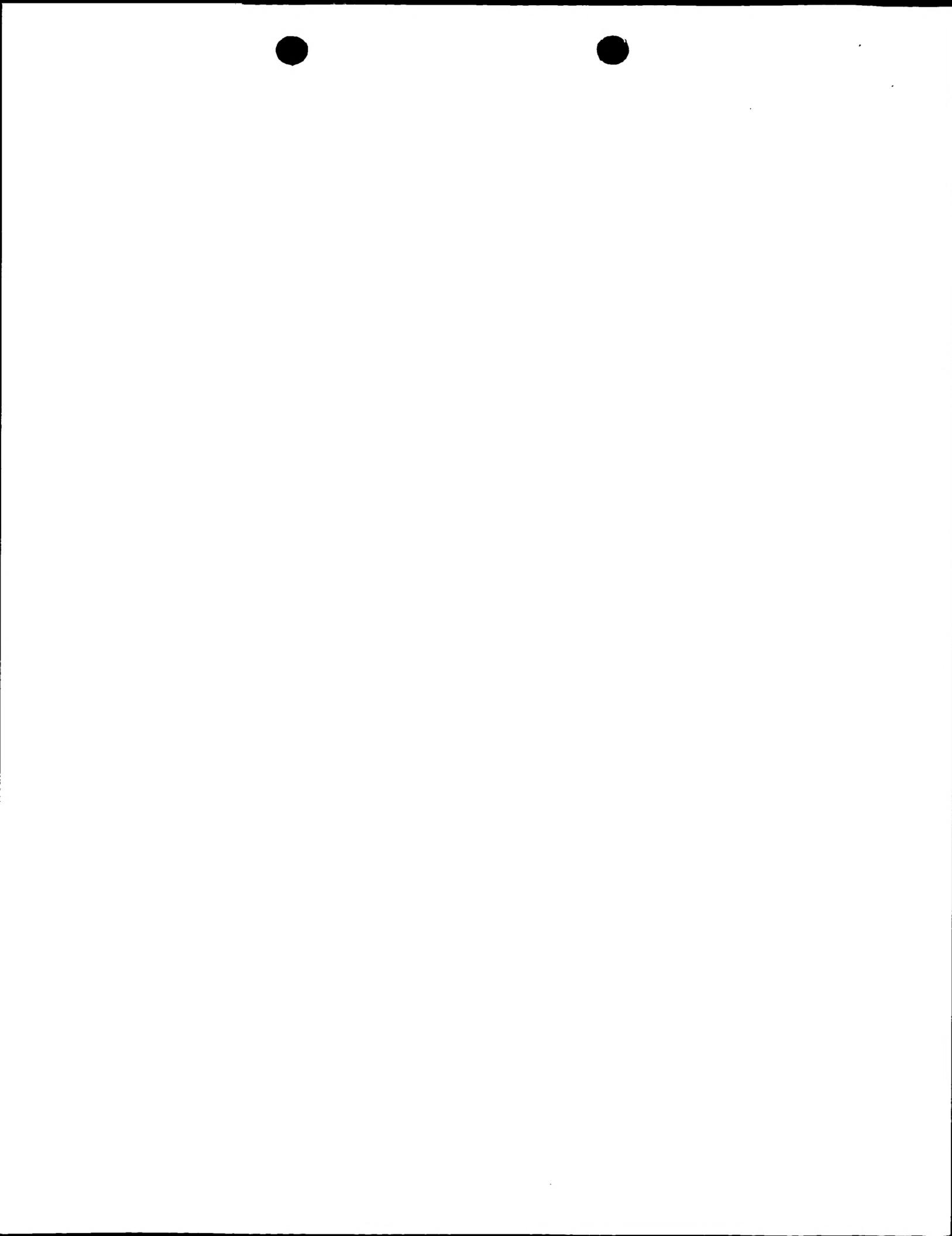


determination of the accumulation of the oils on the hair, hair tresses were alternately treated with the test formulations and dried 10 times and then reduced to ashes. A heavy accumulation of oils is indicated by the symbol (+) in the Table; if little or no oils could be detected, the symbol (-) is used. The results represent average values.



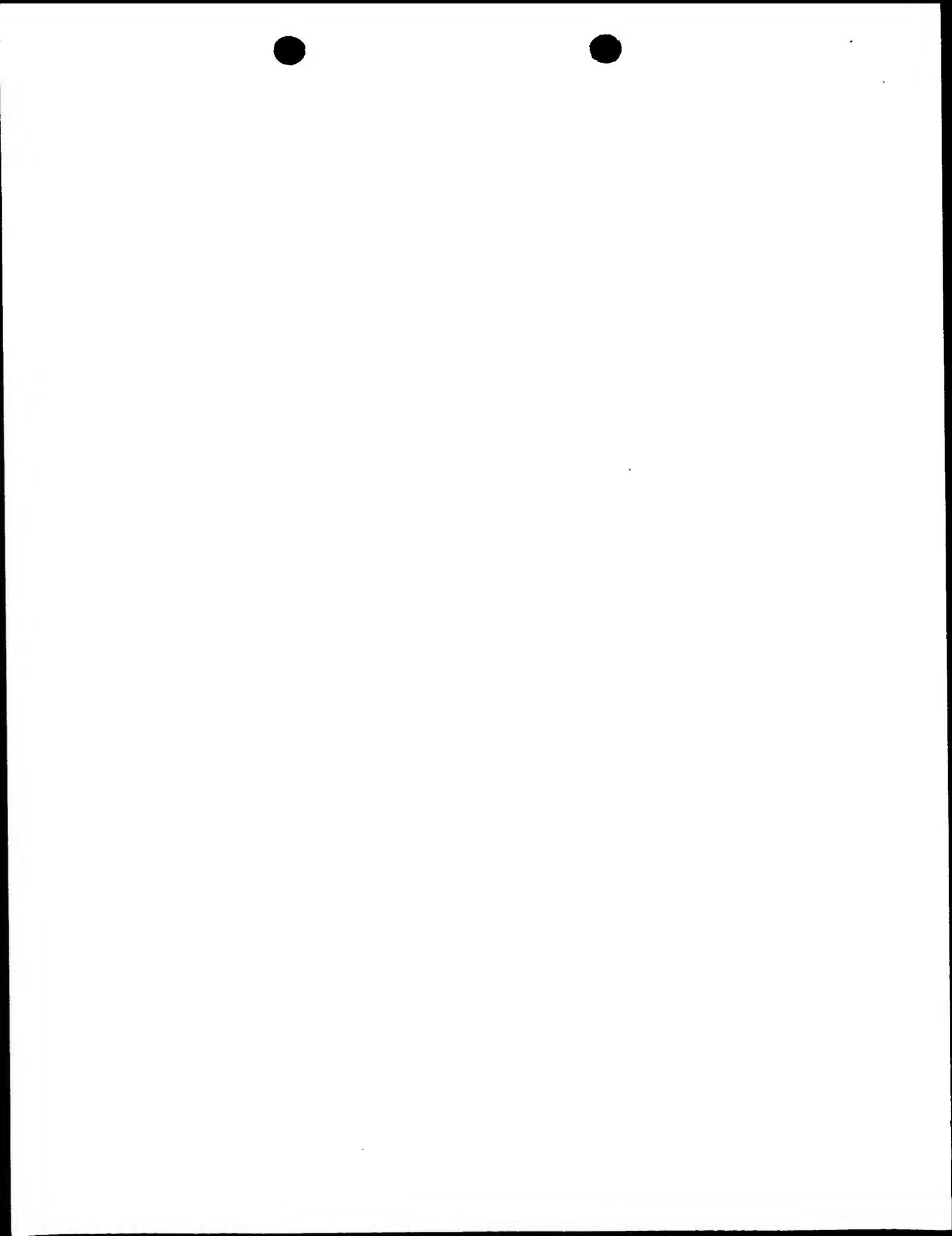
**Table 1****Hair Shampoos: Feel and Shine (quantities in % by weight)**

Components	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Sodium Laureth Sulfate	12							
Coco Glucosides	4							
Cocoamidopropyl betaine	2							
PEG Distearate	3							
Methyloctyl carbonate	1	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-octyl carbonate	-	1	-	-	-	-	-	-
2-Ethylhexyl lauryl+7EO carbonate	-	-	1	-	-	-	-	-
Octyl lauryl+7EO carbonate	-	-	-	1	-	-	-	-
Di-n-lauryl+7EO carbonate	-	-	-	-	1	-	-	-
Di-n-cetearyl+5EO carbonate	-	-	-	-	-	1	-	-
Tris-(2-ethylhexyl)-trimethylol carbonate	-	-	-	-	-	-	1	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	-	-	1
NaCl	0.5							
Water	to 100							
<b>Evaluation in the half-head test</b>								
- Feel	2	2	2	1.5	2	1	1	2.5
- Shine	1	2	1.5	2.5	2	1	1	3



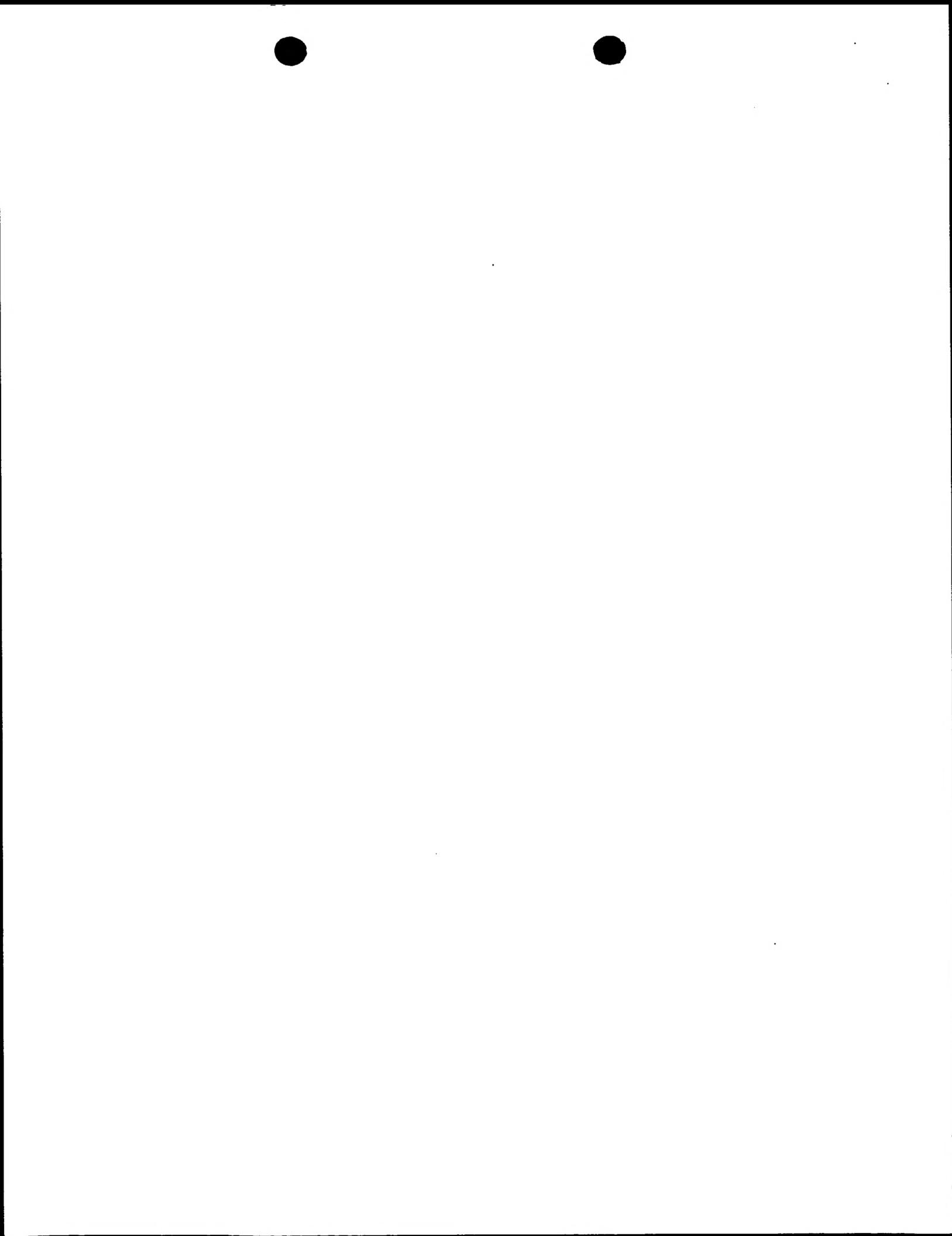
- Accumulation	-	-	-	-	-	-	-	+
----------------	---	---	---	---	---	---	---	---

Hair aftertreatment formulations F9 to F15 according to the invention and comparison product F16 were tested in the same way. The results are set out in Table 2.



**Table 2:****Hair Aftertreatment Formulations: Feel and Shine (quantities in % by weight)**

Components	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Cetearyl alcohol					3			
Cetrimonium chloride					4			
Glyceryl stearate					3			
Methyloctyl carbonate	1	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-octyl carbonate	-	1	-	-	-	-	-	-
2-Ethylhexyl lauryl+7EO carbonate	-	-	1	-	-	-	-	-
Octyl lauryl+7EO carbonate	-	-	-	1	-	-	-	-
Di-n-lauryl+7EO carbonate	-	-	-	-	1	-	-	-
Di-n-cetearyl+5EO carbonate	-	-	-	-	-	1	-	-
Tris-(2-ethylhexyl)-trimethylol carbonate	-	-	-	-	-	-	1	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	-	-	1
NaCl					0.5			
Water					to 100			
<b>Evaluation in the half-head test</b>								
- Feel	2	2	1.5	1.5	2	1	2.5	3
- Shine	1	1.5	1	2	2	1	2.5	3.5



- Accumulation	-	-	-	-	-	-	-	+
----------------	---	---	---	---	---	---	---	---

The panel tests show that the fatty compounds according to the invention give formulations which are considered to perform better on the hair than silicone-containing comparison formulations and which, at the same time, have the advantage of no build-up effect.

The sensorial properties of o/w cremes containing dialkyl carbonates or silicone oils were evaluated in a so-called sensory assessment. The compositions of the formulations are set out in Table 3. Formulations 17 and 20 correspond to the invention while formulations 18, 19, 21 and 22 are intended for comparison.

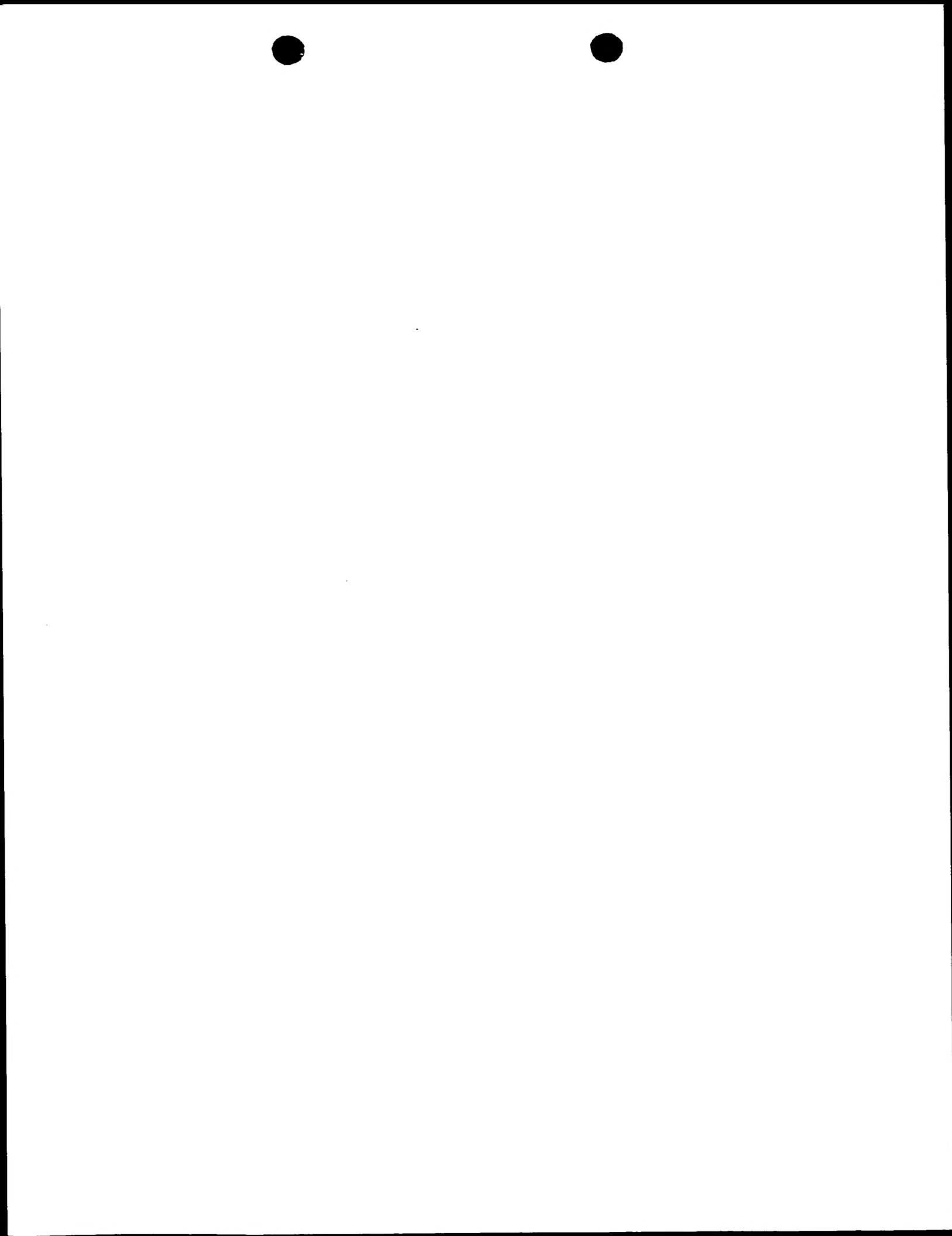
**Table 3**  
**O/W Cremes (quantities in % by weight)**

INCL Name	F17	F18	F19	F20	F21	F22
Glyceryl stearate	2.5	2.5	2.5	2.7	2.7	2.7
Cetearyl alcohol	3.8	3.8	3.8	4.0	4.0	4.0
Capric/caprylic triglycerides	3.6	3.6	3.6	-	-	-
Petrolatum	12.1	12.1	12.1	-	-	-
Diethyl carbonate	5.0	-	-	3.3	-	-
Cyclomethicone	-	5.0	-	-	-	-
Mineral oil	-	-	5.0	18.7	18.7	18.7
PEG-20 Glyceryl stearate	4.4	4.4	4.4	4.7	4.7	4.7



Dimethicone	0.3	0.3	0.3	-	3.3	-
Propylene glycol	6.3	6.3	6.3	-	-	-
Water	to 100					

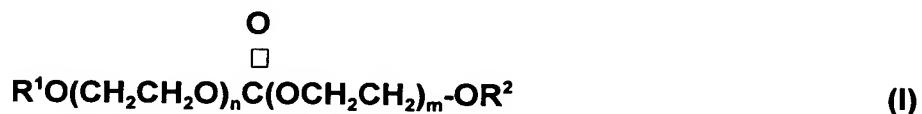
Formulation 17 according to the invention is distinguished from comparison formulations 18 and 19 by faster absorption into the skin and fewer oily or wax-like residues. Formulation 20 according to the invention was found to show fewer "whitening" effects than comparison formulations 21 and 22.



**CLAIMS**

1. Cosmetic and/or pharmaceutical formulations containing

(a) dialkyl carbonates corresponding to formula (I):



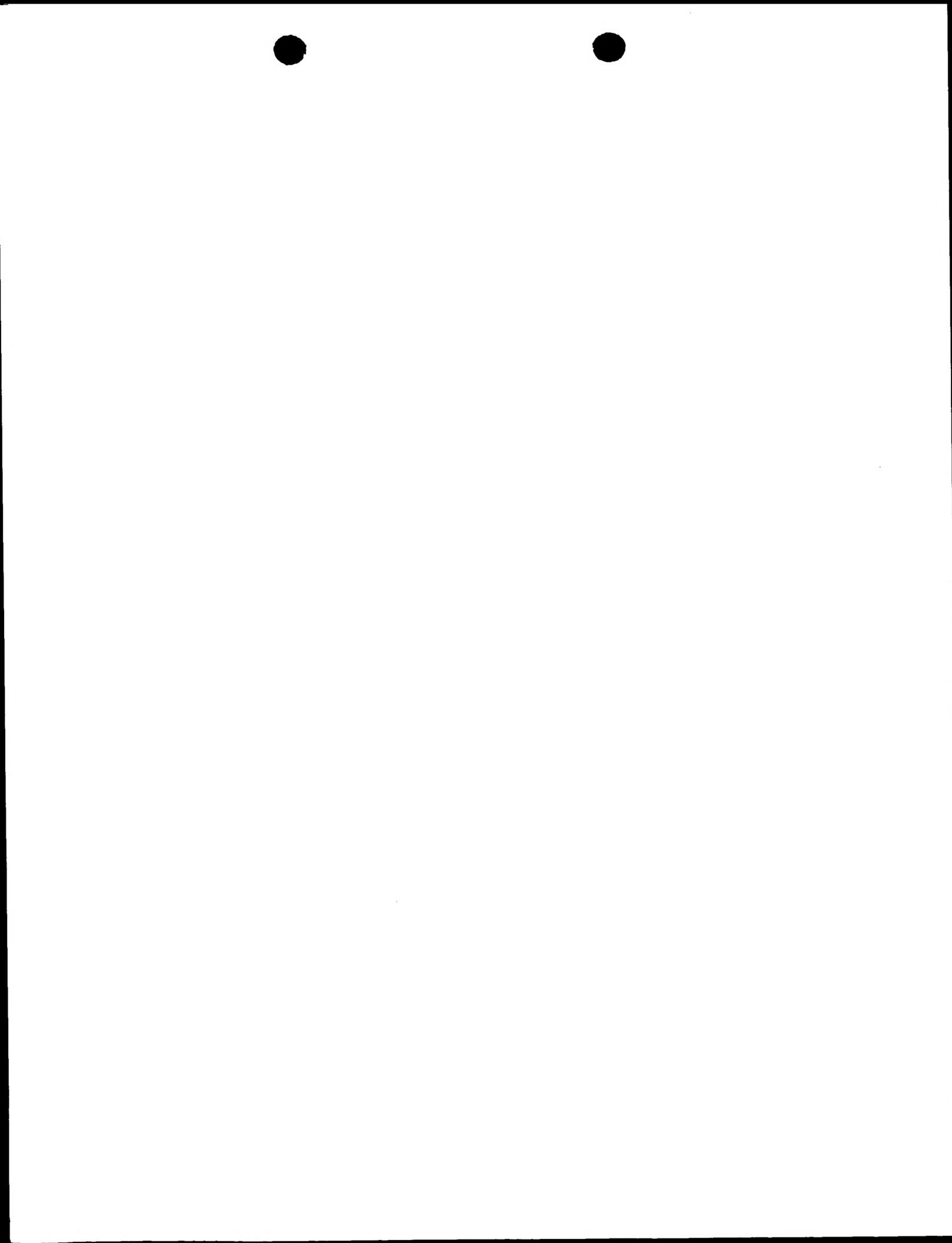
in which  $\text{R}^1$  is a linear alkyl and/or alkenyl group containing 6 to 22 carbon atoms, a 2-ethylhexyl, isotridecyl or isostearyl group or a group derived from a polyol containing 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups,  $\text{R}^2$  has the same meaning as  $\text{R}^1$  or is an alkyl group containing 1 to 5 carbon atoms and  $n$  and  $m$  independently of one another stand for 0 or numbers of 1 to 100, and

(b) emulsifiers.

2. Formulations as claimed in claim 1, characterized in that they contain dialkyl carbonates corresponding to formula (I) in which  $\text{R}^1$  is a linear alkyl group containing 8 to 18 carbon atoms or a 2-ethylhexyl group and  $\text{R}^2$  has the same meaning as  $\text{R}^1$  or represents methyl.

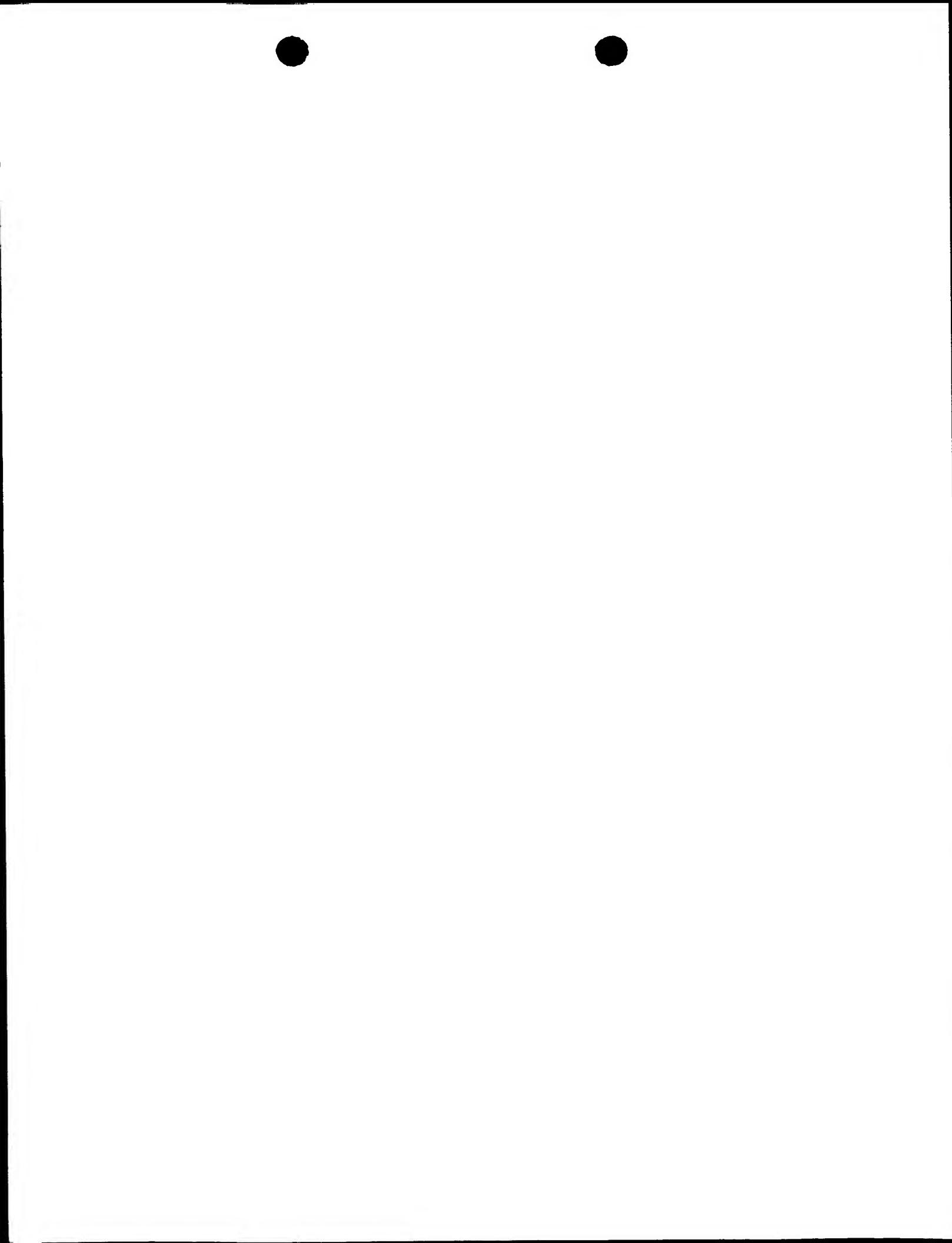
3. Formulations as claimed in claim 1, characterized in that they contain dialkyl carbonates corresponding to formula (I) in which  $\text{R}^1$  is a linear alkyl group containing 12 to 18 carbon atoms,  $\text{R}^2$  has the same meaning as  $\text{R}^1$  or represents methyl and  $n$  and  $m$  are each numbers of 1 to 10.

4. Formulations as claimed in claim 1, characterized in that they contain

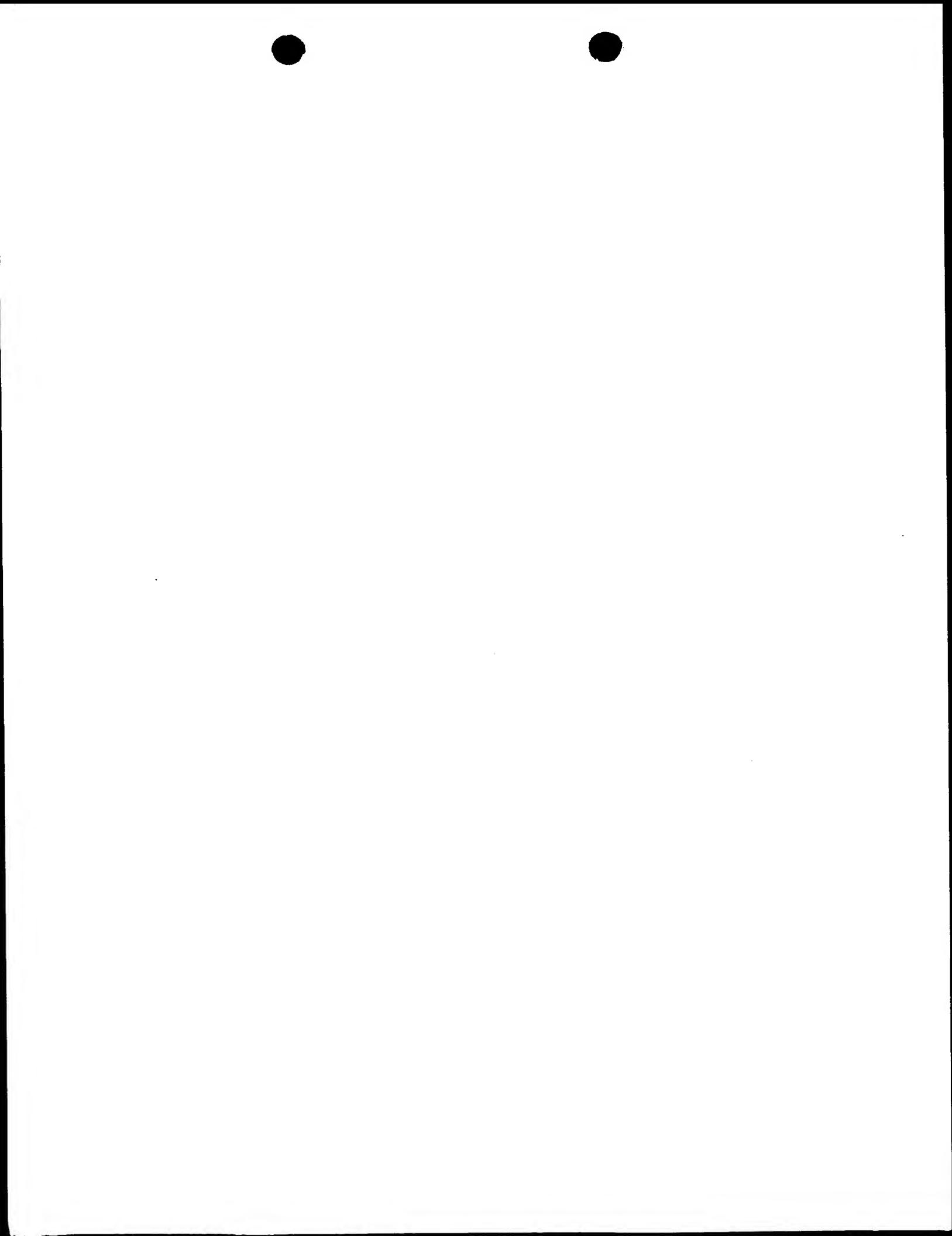


dialkyl carbonates corresponding to formula (I) in which R<sup>1</sup> is a residue of a polyol selected from the group consisting of glycerol, alkylene glycols, technical oligoglycerol mixtures, methylol compounds, lower alkyl glucosides, sugar alcohols, sugars and aminosugars and R<sup>2</sup> has the same meaning as R<sup>1</sup> or represents a linear or branched alkyl group containing 8 to 12 carbon atoms or methyl.

5. Formulations as claimed in claims 1 to 4, characterized in that they contain emulsifiers selected from the group consisting of products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5 moles of propylene oxide to linear fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms, to fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and to alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group; C<sub>12/18</sub> fatty acid monoesters and diesters of products of the addition of 1 to 30 moles of ethylene oxide to glycerol; glycerol monoesters and diesters and sorbitan monoesters and diesters of saturated and unsaturated fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms and ethylene oxide adducts thereof; alkyl mono- and oligoglycosides containing 8 to 22 carbon atoms in the alkyl group and ethoxylated analogs thereof; products of the addition of 15 to 60 moles of ethylene oxide to castor oil and/or hydrogenated castor oil; polyol esters; products of the addition of 2 to 15 moles of ethylene oxide to castor oil and/or hydrogenated castor oil; partial esters based on linear, branched, unsaturated or saturated C<sub>6/22</sub> fatty acids, ricinoleic acid and 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sugar alcohols, alkyl glucosides and polyglucosides; trialkyl phosphates and mono-, di- and/or tri-PEG-alkyl phosphates; wool wax alcohols; polysiloxane/polyalkyl polyether copolymers; mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid and fatty alcohol and/or mixed esters of fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms, methyl glucose and polyols; hydrophobicized polyacrylates, polyalkylene glycols; betaines and esterquats.



6. Formulations as claimed in claim 5, characterized in that they contain alkyl oligoglucosides, betaines and/or polyglycerol poly-12-hydroxystearates as emulsifiers.
7. Formulations as claimed in claims 1 to 6, characterized in that they contain the dialkyl carbonates and the emulsifiers in quantities of 0.1 to 20% by weight, based on the formulations.
8. Formulations as claimed in claims 1 to 7, characterized in that they contain the dialkyl carbonates and the emulsifiers in a ratio by weight of 1:1 to 1:20.
9. Formulations as claimed in claims 1 to 8, characterized in that they additionally contain surfactants, oils, superfatting agents, stabilizers, waxes, consistency regulators, thickeners, cationic polymers, biogenic agents, antidandruff agents, film formers, preservatives, hydrotropes, solubilizers, UV filters, insect repellents, self-tanning agents, dyes and fragrances.
10. The use of the dialkyl carbonates claimed in claim 1 as a silicone oil substitute for the production of cosmetic and/or pharmaceutical formulations.



## Cosmetic and/or Pharmaceutical Formulations

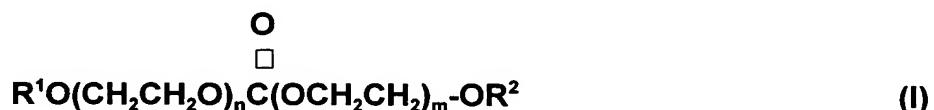
---

### Abstract

---

The invention relates to new cosmetic and/or pharmaceutical formulations containing

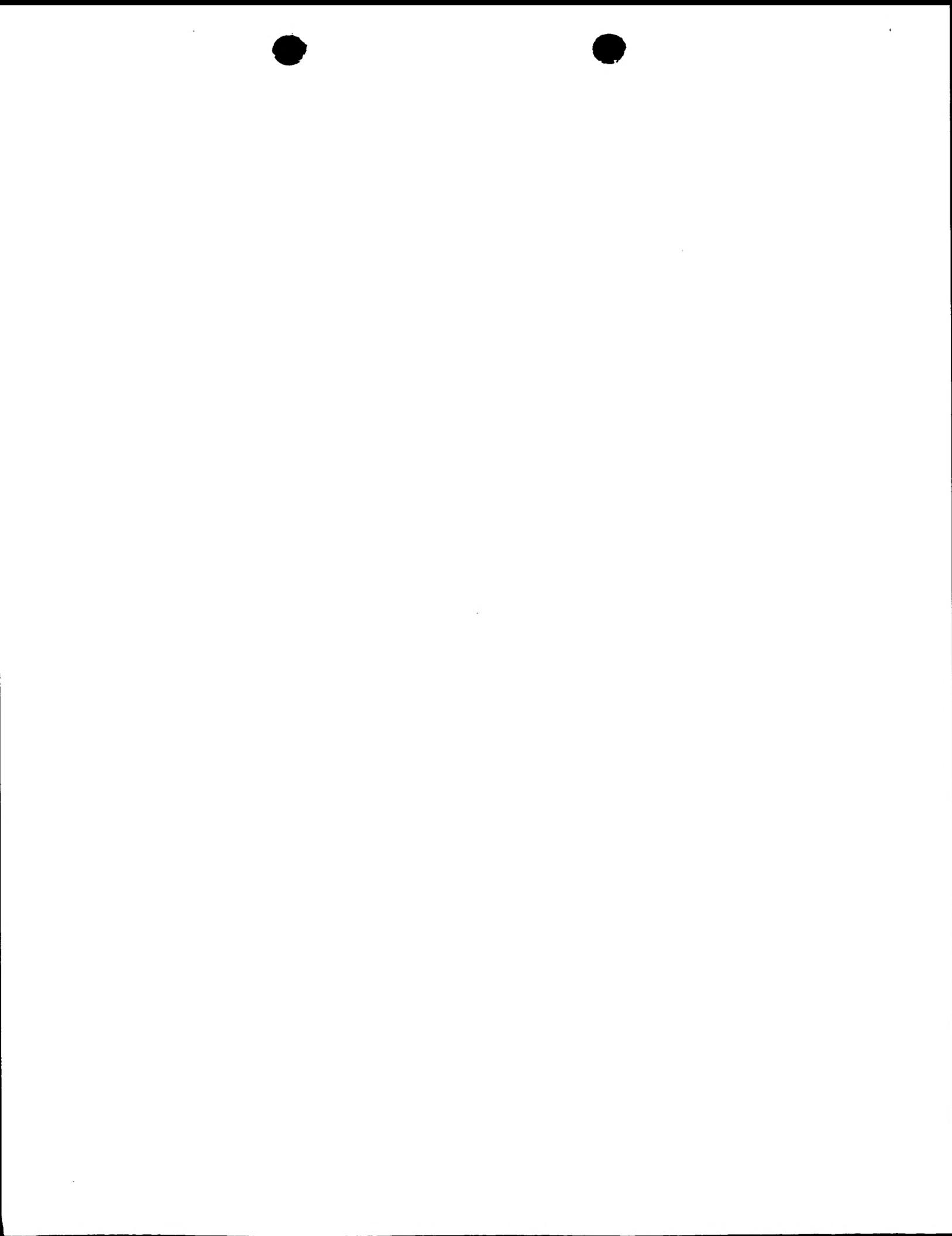
(a) dialkyl carbonates corresponding to formula (I):



in which R<sup>1</sup> is a linear alkyl and/or alkenyl group containing 6 to 22 carbon atoms, a 2-ethylhexyl, isotridecyl or isostearyl group or a group derived from a polyol containing 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups, R<sup>2</sup> has the same meaning as R<sup>1</sup> or is an alkyl group containing 1 to 5 carbon atoms and n and m independently of one another stand for 0 or numbers of 1 to 100, and

(b) emulsifiers.

The formulations are distinguished by particular sensorial properties, the dialkyl carbonates proving to be as effective as the silicone oils which they are intended to replace.



### Hair-care preparations

This invention relates to hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers.

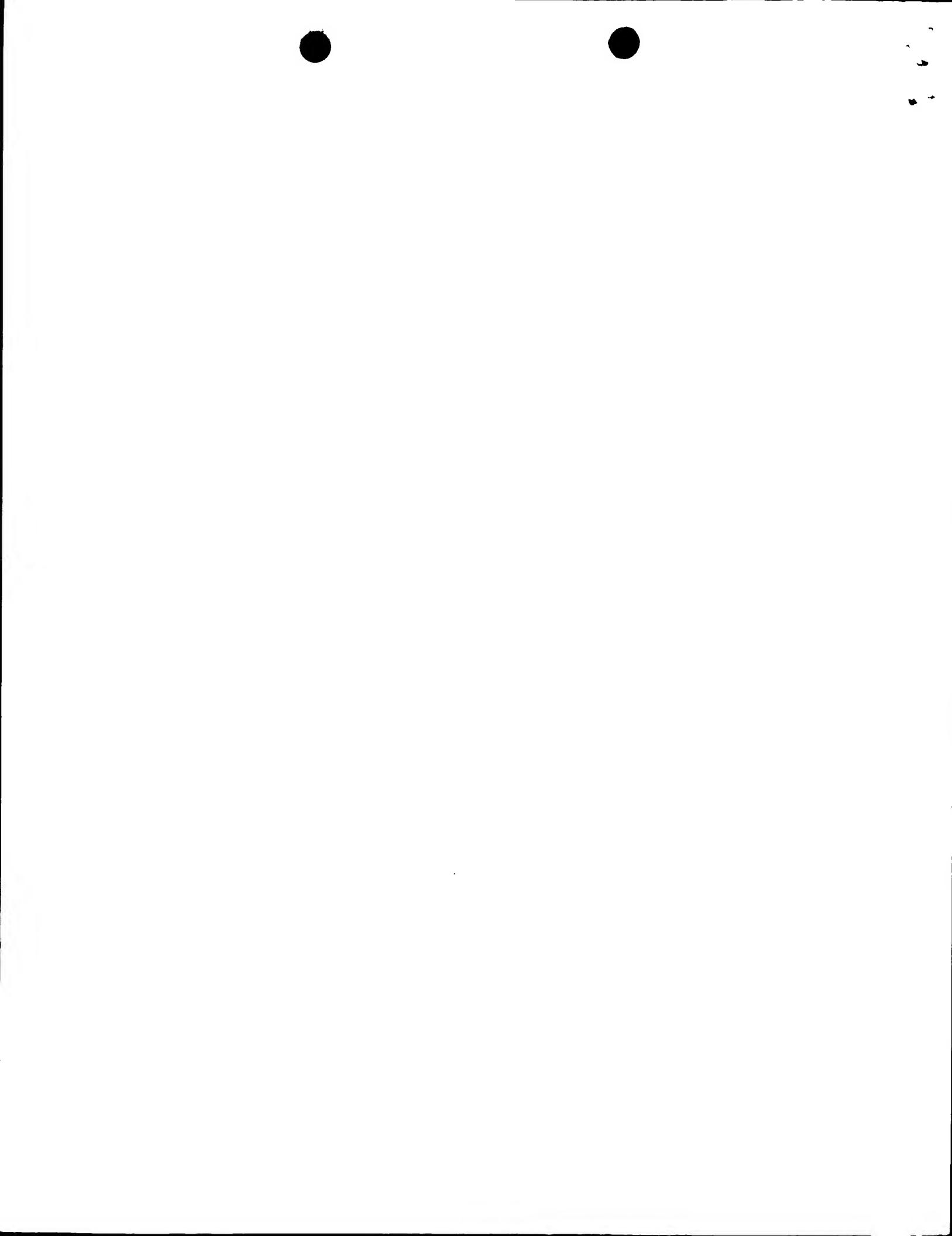
After washing, dyeing or permanent waving, hair often shows unsatisfactory wet and dry combability, in addition to which the curl retention capacity of dry hair is inadequate. To remedy this drawback, either appropriate components have to be added to the hair treatment preparations or the hair has to be subsequently subjected to a separate treatment with these substances which, for this purpose, 10 are normally formulated as a rinse.

Polymeric compounds are frequently used as active substances of the type in question to improve the properties of hair.

Although cationic polymers, such as for example the 15 cellulose derivatives known from US-PSS 3,816,616 and 3,472,840, are capable of distinctly improving wet combability, they only develop unsatisfactory hair-setting and style-holding effects.

The use of zwitterionic polymers containing anionic 20 groups, mostly carboxyl groups, and quaternary ammonium groups in the molecule in hair-treatment preparations is also known. For example, DE-OS 21 50 557 describes the use of polymers of zwitterionic monomers in hair-setting preparations. The use of copolymers of dimethylaminoethyl 25 methacrylate, acrylic acid and methyl methacrylate in hair-setting lotions and shampoos is also known from DE-OS 28 17 369.

These known zwitterionic polymers in hair-treatment and hair-setting preparations have the disadvantage, 30 particularly in formulations with anionic surfactants, that their hair-conditioning and hair-setting properties are gradually lost in the event of prolonged storage. Accord-



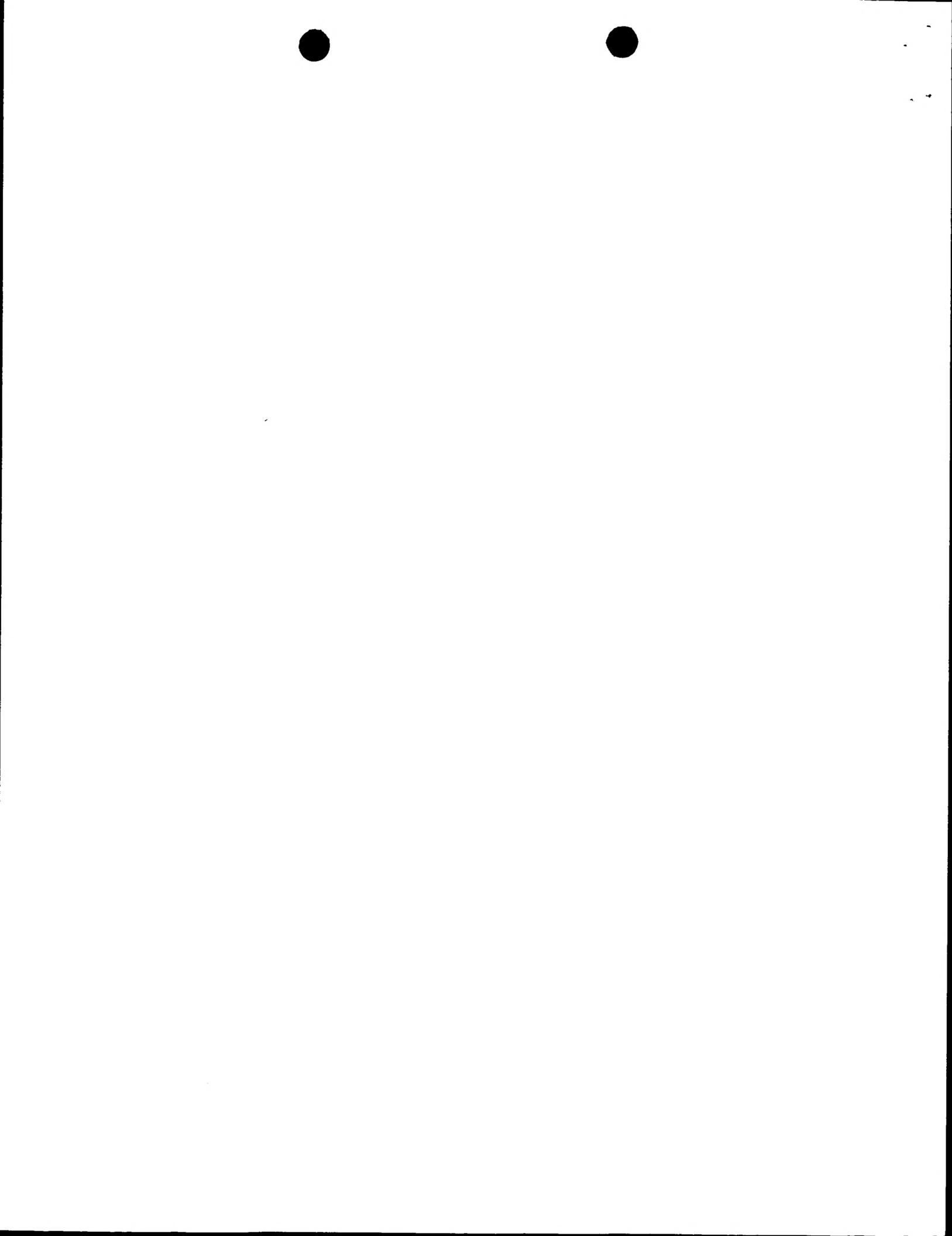
ingly, it was proposed in DE-OS 37 08 451 to use zwitterionic polymers consisting of 30 to 70% monomers containing quaternary ammonium groups, 10 to 30% monomeric olefinically unsaturated carboxylic acids, 10 to 30% monomeric olefinically unsaturated carboxylic acid esters and 0 to 40% monomers containing tertiary amino groups. These polymers are highly compatible with anionic and cationic surfactants and have good hair-conditioning and style-holding properties.

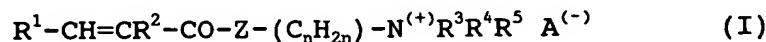
10 Although, therefore, suitable polymers are available for obtaining the desired effects on the hair, these polymers are made up of at least 3 or 4 monomers. Accordingly, there is still a need for polymers which, for comparable properties, are less complex in structure, i.e. 15 can be synthesized from a smaller number of different monomers.

It has now surprisingly been found that certain zwitterionic polymers of monomers containing quaternary ammonium groups and monomeric carboxylic acids have wet-combability-improving, hair-conditioning and style-holding properties which, hitherto, have only been achieved with polymers of a larger number of different monomers. In addition, it is possible with these polymers to formulate hair-treatment preparations based on anionic and/or amphoteric surfactants which, on the basis of their effect on the wet combability of hair, correspond in their performance level to known cationic rinses.

Accordingly, the present invention relates to water-based hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers, characterized in that the zwitterionic polymers are essentially made up of

- A) monomers containing quaternary ammonium groups corresponding to general formula (I)

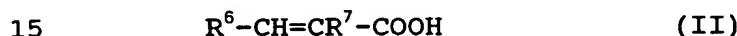




in which  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another represent hydrogen or a methyl group and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  independently of one another represent  $C_{1-4}$  alkyl groups,  $Z$  is an NH group or an oxygen atom,  $n$  is an integer of 2 to 5 and  $A^{(-)}$  is the anion of an organic or inorganic acid

10 and

B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)

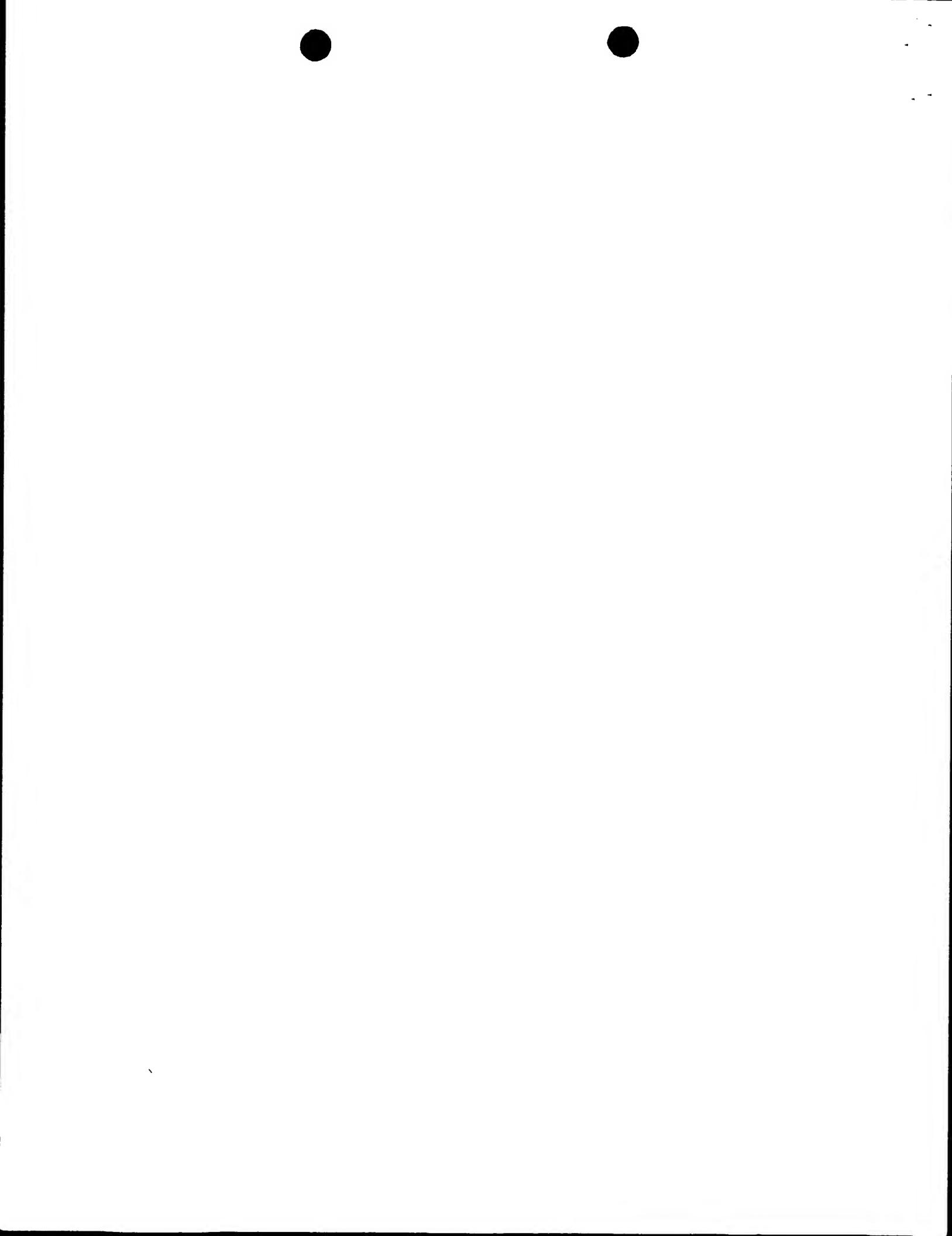


in which  $R^6$  and  $R^7$  independently of one another are hydrogen or methyl groups.

20 Suitable starting monomers are, for example, dimethylaminoethyl acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylamide, dimethylaminopropyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide and diethylaminoethyl acrylamide in cases where  $Z$  is an NH group or dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl acrylate in cases where  $Z$  is an oxygen atom.

25 The monomers mentioned are prepared by known methods of the type described, for example, in US-PS 3,878,247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 or CH-PS 464 30 891.

35 The monomers containing a tertiary amino group are then quaternized in known manner, methyl chloride, dimethyl sulfate or diethyl sulfate being particularly suitable alkylating reagents. The quaternization reaction may take place in aqueous solution or in a solvent. Suitable



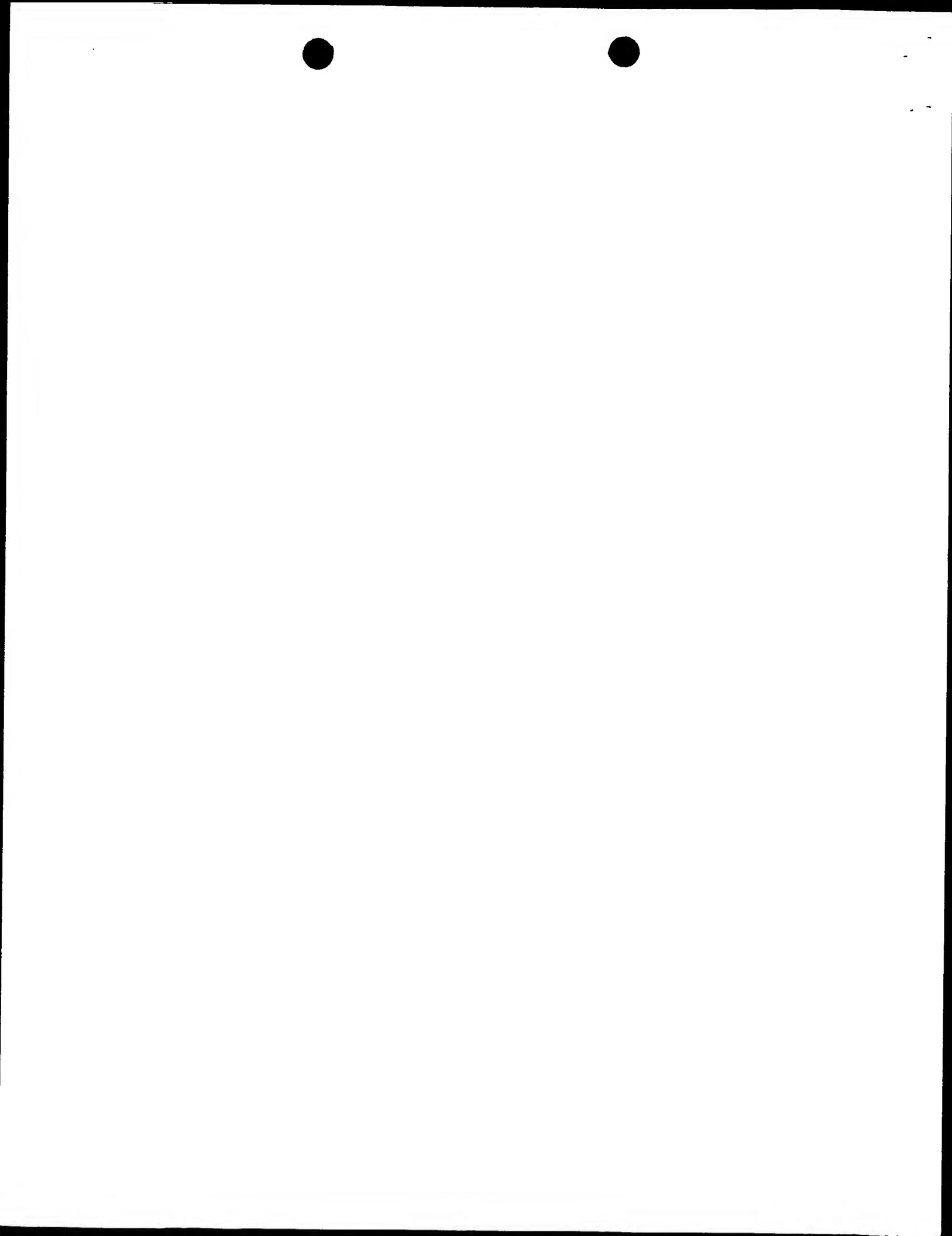
processes are described, for example, in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 or DE-OS 32 44 274.

It is of advantage to use monomers corresponding to formula (I) which are derivatives of acrylamide or methacrylamide. Other preferred monomers are those which contain halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ions as counterions. Monomers of formula (I), in which R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are methyl groups, are also preferred.

Acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride is a particularly preferred monomer of formula (I).

Suitable monomeric carboxylic acids corresponding to formula (II) are acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methyl crotonic acid. Acrylic acid or methacrylic acid are preferred, acrylic acid being particularly preferred.

The zwitterionic polymers according to the invention are prepared from monomers corresponding to formulae (I) and (II) by polymerization processes known *per se*. The polymerization may be carried out either in aqueous solution or in aqueous/alcoholic solution. The alcohols used are C<sub>1-4</sub> alcohols, preferably isopropanol, which simultaneously act as polymerization regulators. However, other components may be added to the monomer solution as regulators, including for example formic acid or mercaptans, such as thioethanol and thioglycolic acid. The polymerization is initiated by radical-forming compounds. Redox systems and/or thermally decomposing radical formers of the azo compound type, such as for example azoisobutyronitrile, azo-bis-(cyanopentanoic acid) or azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride, may be used for this purpose. Suitable redox systems are, for example, combinations of hydrogen peroxide, potassium or ammonium peroxodisulfate and tertiary butyl hydroperoxide with sodium sulfite, sodium dithionite or hydroxylamine hydrochloride as reducing component.



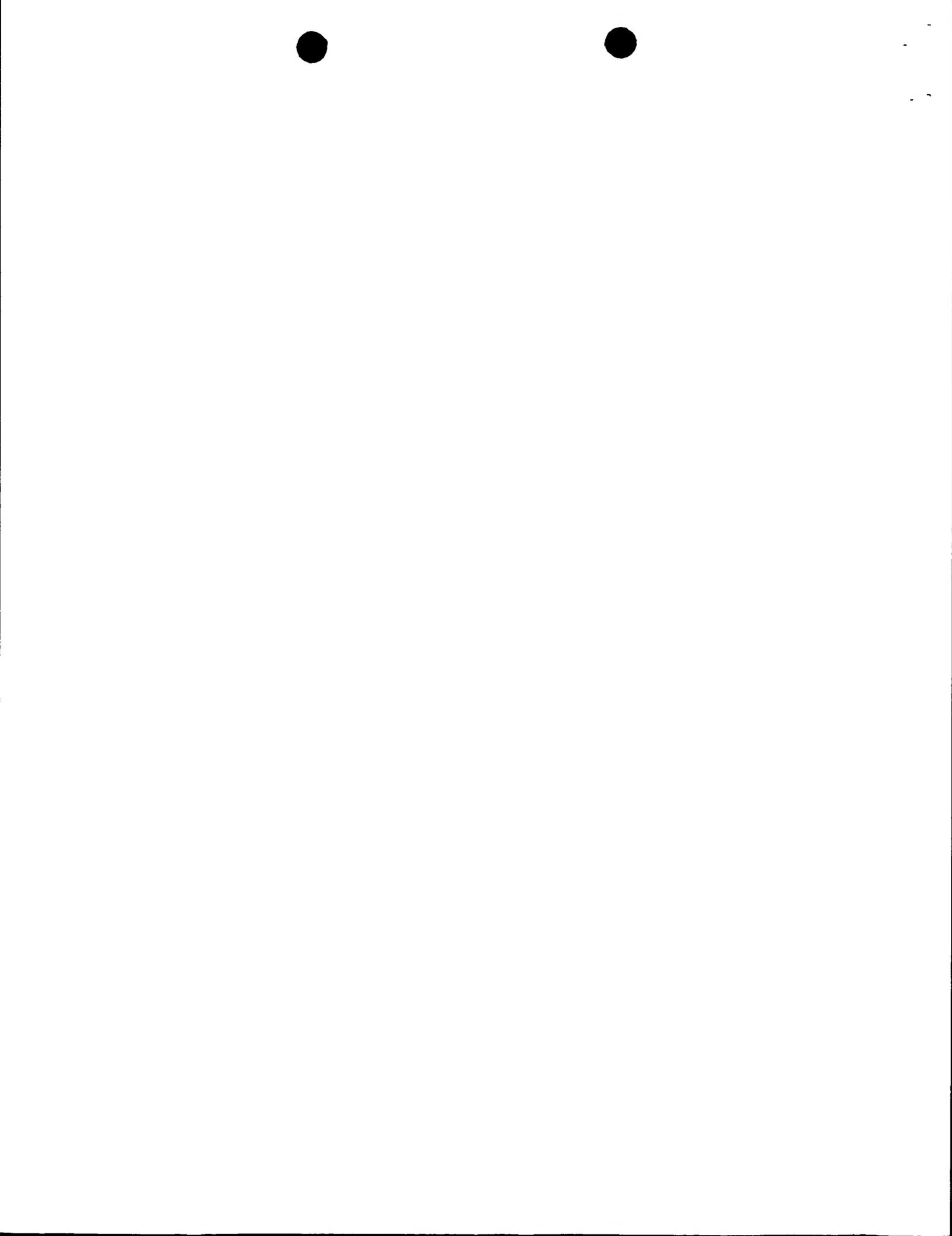
The polymerization may be carried out isothermally or under adiabatic conditions, the reaction temperature being variable over the range from 20 to 200°C, depending on the concentrations used, through the heat of polymerization 5 released. The reaction may have to be carried out under the excess pressure spontaneously established. The reaction temperature is preferably in the range from 20 to 100°C.

The pH value during the copolymerization may vary over 10 a wide range. Polymerization is advantageously carried out at low pH values, although it may also be carried out at pH values above the neutral point. On completion of polymerization, the reaction mixture is adjusted to a pH value of 15 5 to 10 and preferably 6 to 8 with an aqueous base, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide or ammonia. Further particulars of the polymerization process can be found in the Examples.

Polymers in which the monomers of formula (I) were 20 present in an excess over the monomers of formula (II) have proved to be particularly effective. In a preferred embodiment of the invention, therefore, the polymers used consist of monomers corresponding to formula (I) and monomers corresponding to formula (II) in a molar ratio of 25 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

The zwitterionic polymers mentioned are preferably 30 present in the preparations according to the invention in quantities of 0.1 to 10% by weight, based on the preparation as a whole. The polymers are very effective in improving wet combability, even in low concentrations. By contrast, their hair-conditioning and hair-setting effects 35 in most cases are only developed in concentrations above about 1% by weight. Accordingly, it is particularly preferred to use the polymers in quantities of about 1 to 5% by weight.

35 The zwitterionic polymers according to the invention



are preferably used in water-based preparations containing surface-active compounds. Preferred surface-active compounds are anionic, zwitterionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants.

5            Suitable anionic surfactants for the hair-treatment preparations according to the invention are any anionic surface-active compounds suitable for use on the human body. They are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, 10           sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing about 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol ether or polyglycol ether groups, ester, ether and amide groups and also hydroxyl groups may be present in the molecule. Examples of suitable anionic surfactants are the 15           sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanolammonium salts - containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group - of

- linear fatty acids containing 10 to 22 carbon atoms (soaps),
- 20           - ether carboxylic acids corresponding to the formula  $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in which R is a linear  $C_{10-22}$  alkyl group and x = 0 or 1 to 10,
- acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- 25           - acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 30           8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyethoxyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 ethoxyl groups.
- linear alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,

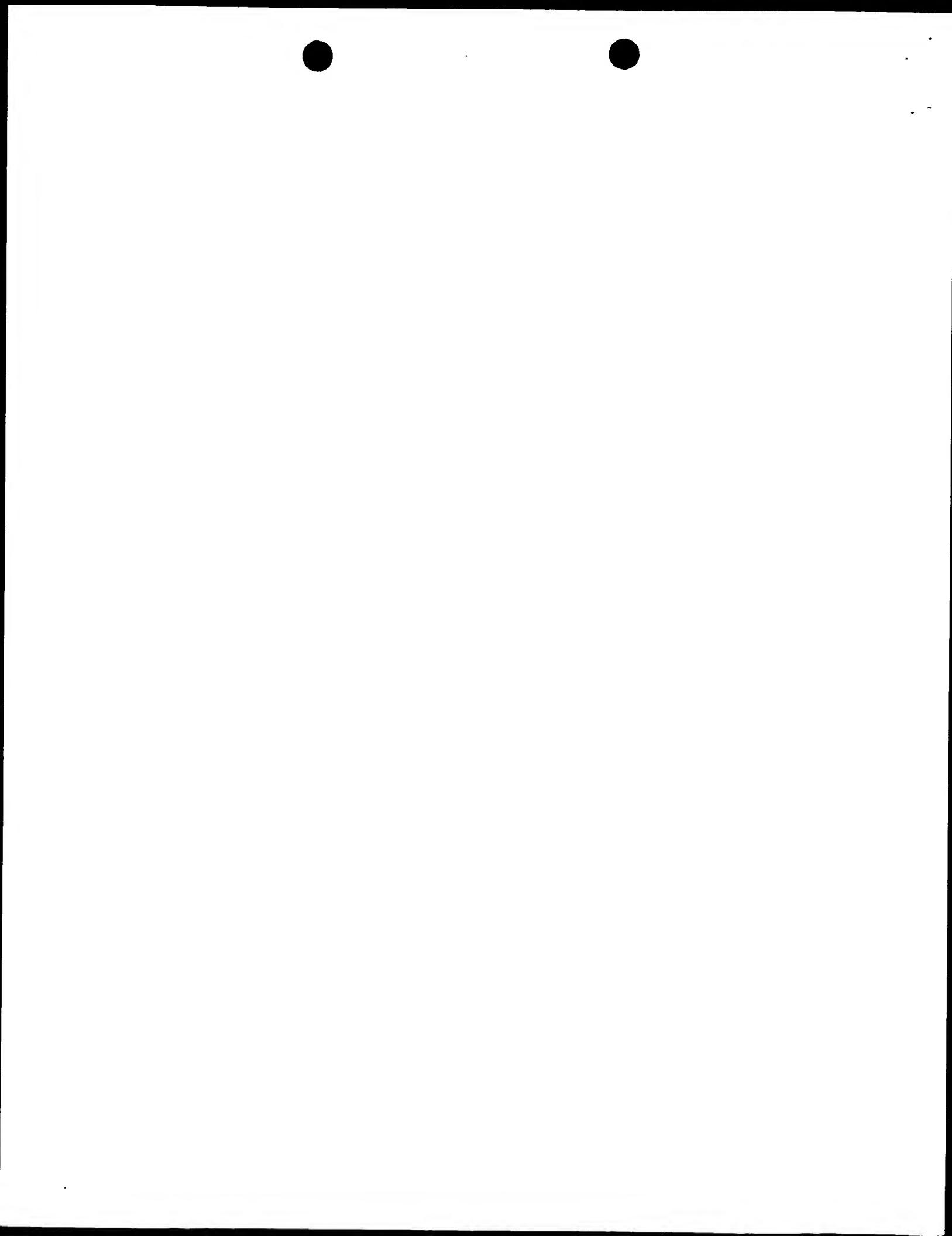


- linear  $\alpha$ -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- $\alpha$ -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,
- 5 - alkylsulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$ , in which R is a preferably linear alkyl group containing 10 to 18 carbon atoms and  $x = 0$  or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according 10 to DE-OS 37 25 030,
- sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxyalkylene propylene glycol ethers according to DE-OS 37 23 254,
- esters of tartaric acid and citric acid with alcohols 15 which are adducts of about 2 to 15 molecules ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.

Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule.

Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one  $-COO^-$  or  $-SO_3^-$  group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil alkyl N,N-dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and also coconut oil acylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate.

Amphoteric surfactants are understood to be surface-active compounds which, in addition to a  $C_{8-18}$  alkyl or acyl



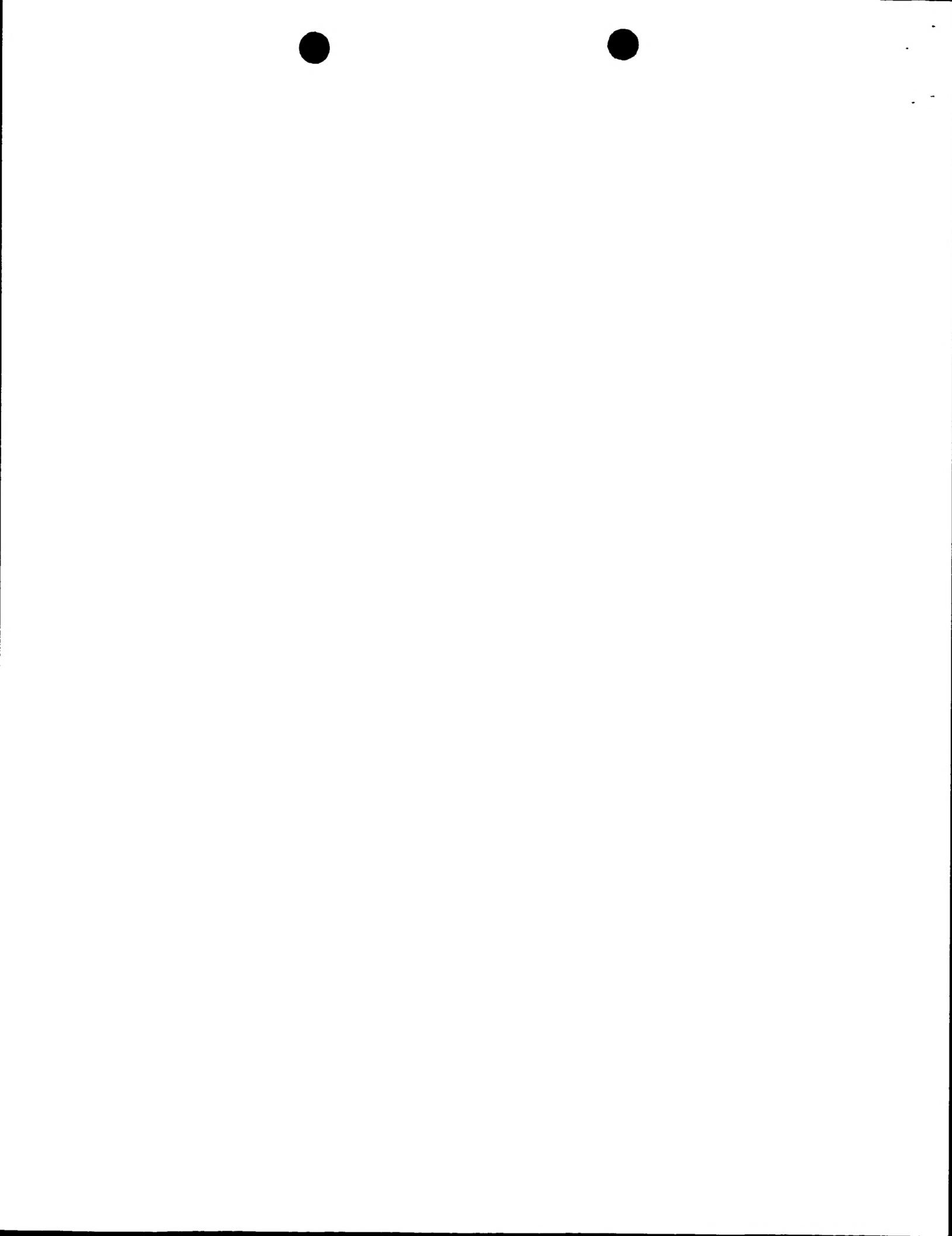
group, contain at least one free amino group and at least one  $-COOH-$  or  $-SO_3H-$  group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable amphoteric surfactants are N-alkyl glycines, N-alkylamino-  
5 propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylamino-  
8 to 18 carbon atoms in the alkyl group.

10 Nonionic surfactants are, above all, the adducts of 2 to 20 mol ethylene oxide with preferably linear alcohols containing 12 to 18 carbon atoms, with alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group, with fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms, with fatty acid  
15 partial glycerides, with fatty acid sorbitan partial esters, with fatty alkanolamides and with methyl glucoside fatty acid esters. Other suitable nonionic surfactants are alkyl(oligo)glycosides, alkylamine oxide surfactants and fatty acid alkanolamides.

20 Cationic surfactants may also be present in the preparations according to the invention providing they are compatible with the other components, for example anionic surfactants. Such cationic surfactants are known, for example, from DE-OS 34 42 175.

25 The preparations according to the invention preferably contain surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.

30 By virtue of their favorable hair-conditioning and hair-setting properties and their compatibility with the substances typically used in hair-treatment preparations, the zwitterionic polymers according to the invention are suitable as setting and hair-conditioning components in any standard water-based hair-washing and hair-care preparations, such as for example shampoos, after-rinses, hair  
35 setting lotions, hair setting gels and water-based color-



ing, permanent-wave and permanent-wave fixing preparations.

Accordingly, the water-based hair-washing and hair-care preparations according to the invention may contain any standard auxiliaries and additives for the particular 5 application envisaged in addition to the compulsory zwit-terionic polymers.

For hair rinses, such auxiliaries and additives are, for example, cationic surfactants, more particularly surface-active quaternary ammonium salts, fatty alcohols 10 containing 12 to 22 carbon atoms, fatty acid partial glycerides, cosmetic oil and fatty components and water-soluble polymers having a thickening effect. For hair setting lotions and hair setting gels, the auxiliaries and additives in question are, for example, cationic surfac-15 tants, cationic, nonionic or anionic polymers and lower alcohols. Hair-dyeing preparations contain substantive dyes or oxidation dye precursors, anionic or nonionic surfactants, ammonia or alkanolamines and, optionally, antioxidants. Permanent-wave fixing preparations contain 20 an oxidizing agent, for example  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  adducts or potassium bromate, and also anionic or nonionic surfac- tants.

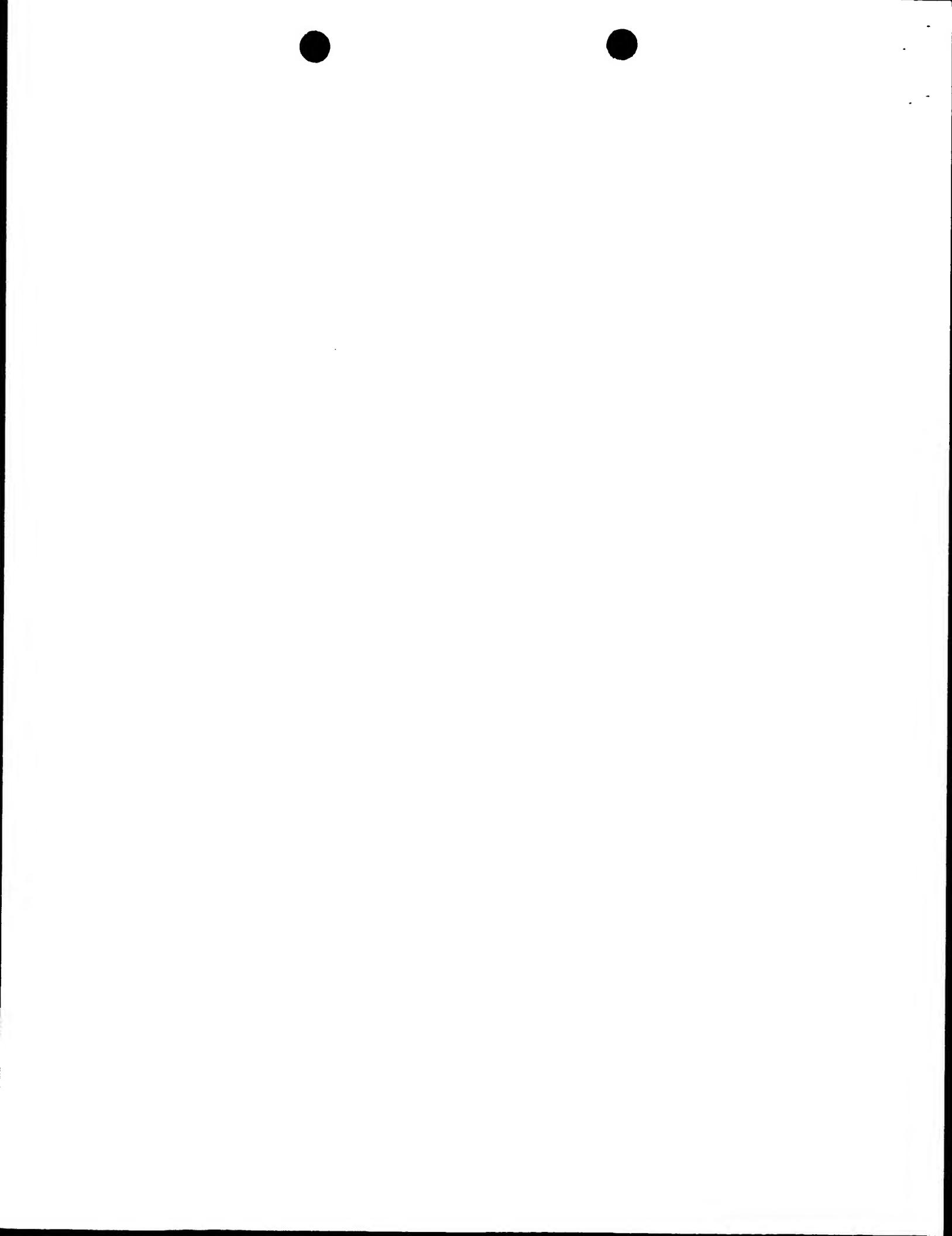
The preparations according to the invention preferably have a pH value of 4 to 10 and, more preferably, 5 to 9.

25 The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

#### Examples

30 1. **Preparation of a polymer of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and acrylic acid in a molar ratio of 3:1 (polymer P1).**

201.17 kg water, 89.59 kg of a 60% by weight aqueous solution of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride 35 and 6.25 kg acrylic acid were introduced into a reactor



equipped with an impeller stirrer, a heating and cooling system, a reflux condenser and a temperature measuring instrument. A pH value of 3.4 was spontaneously established. The solution was purged with nitrogen and then heated 5 to 60°C. Solutions of 0.06 kg azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride in 1.00 kg water, 0.024 kg potassium peroxodisulfate in 1,000 kg water and 0.012 kg sodium disulfite in 1,000 kg water were then successively added to the mixture with stirring. Only slight heating occurred. The 10 reaction mixture was heated to 80 - 85°C and kept at that temperature for 4 hours. The polymerization was then terminated. The viscous solution was cooled to 30-40°C and neutralized with 5,000 kg 45% aqueous sodium hydroxide.

15 The clear colorless polymer solution had the following characteristic data: pH value 6.9, dry matter 20%, product viscosity 13,800 mPa·s, intrinsic viscosity 220 ml/g (in 10% NaCl solution).

## 2. Applications Examples

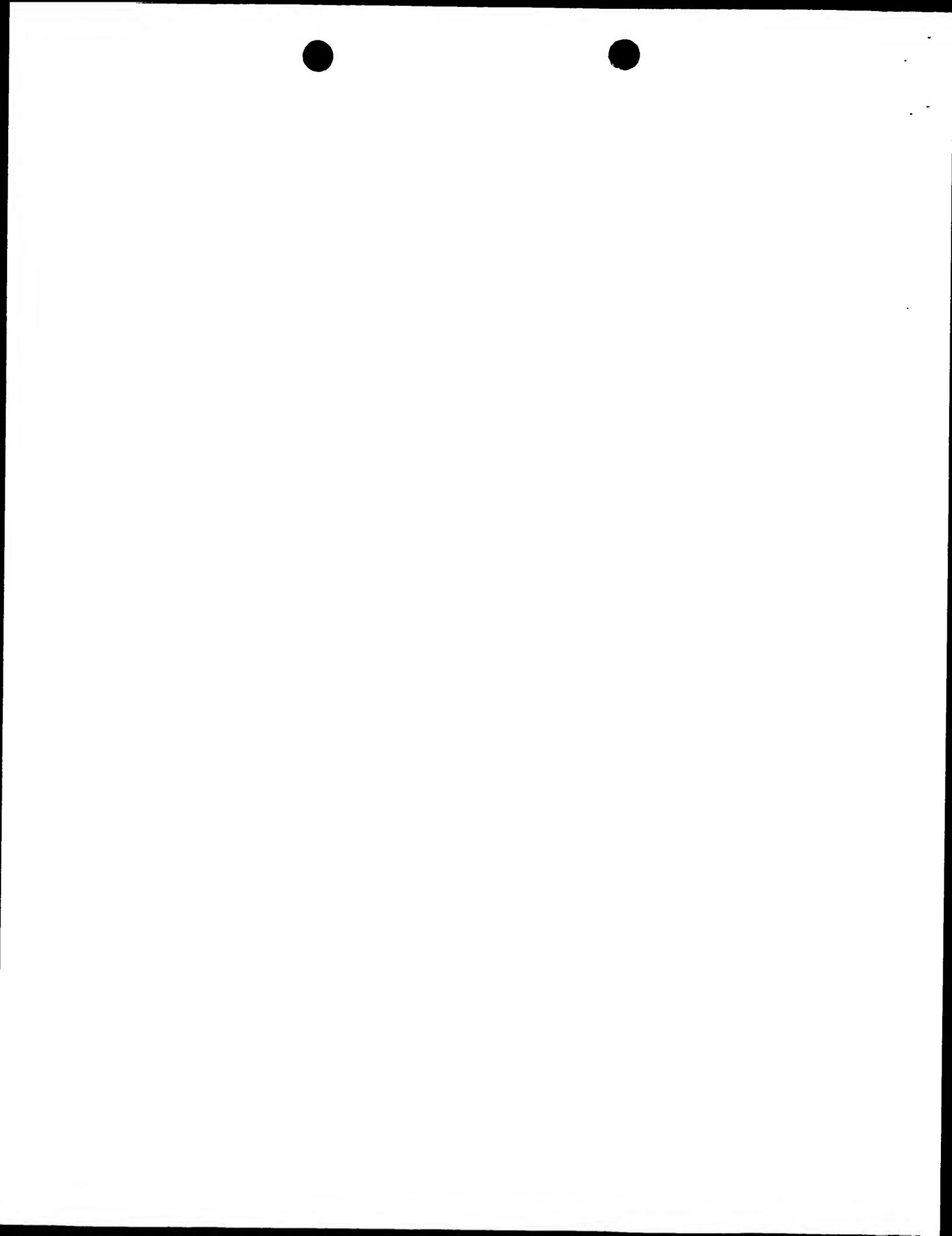
20

### 2.1. Hair rinse No. 1

	Components	% by weight
25	Fatty alcohol ( $C_{12-14}$ ) poly(3EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
	Coconut oil acyl( $C_{12-18}$ )aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

30

The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good. No adverse effect on the hair or static charging of the hair was observed.



## 2.2 Hair rinse No. 2

	Components	% by weight
5	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO) glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
	Dehyton® AB 30 <sup>1</sup>	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
10	Water	ad 100
	<sup>1</sup> Fatty amine derivative of betaine structure, approx. 30% active substance in water, CTFA name: coco-betaine (HENKEL)	

15 The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

## 2.3 Hair rinse No. 3

	Components	% by weight
20	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl poly(3 EO)glycol ether, di-sodium salt (40% active substance in water, CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	0.9
25	Texapon® K14 S spez. <sup>2</sup>	1.2
	Dehyton® AB 30	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
30	Water	ad 100
	<sup>2</sup> Sodium lauryl myristyl ether sulfate, approx. 30% active substance in water (HENKEL)	

35 The wet combability of hair treated with this rinse was good to very good.



## 2.4 Hair rinse No. 4

	Components	% by weight
5	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl poly(3 EO)glycol ether, di- sodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	1.0
	Dehyton® AB 30	7.5
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
10	Water	ad 100

The rinse is present in the form of an almost clear solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

15

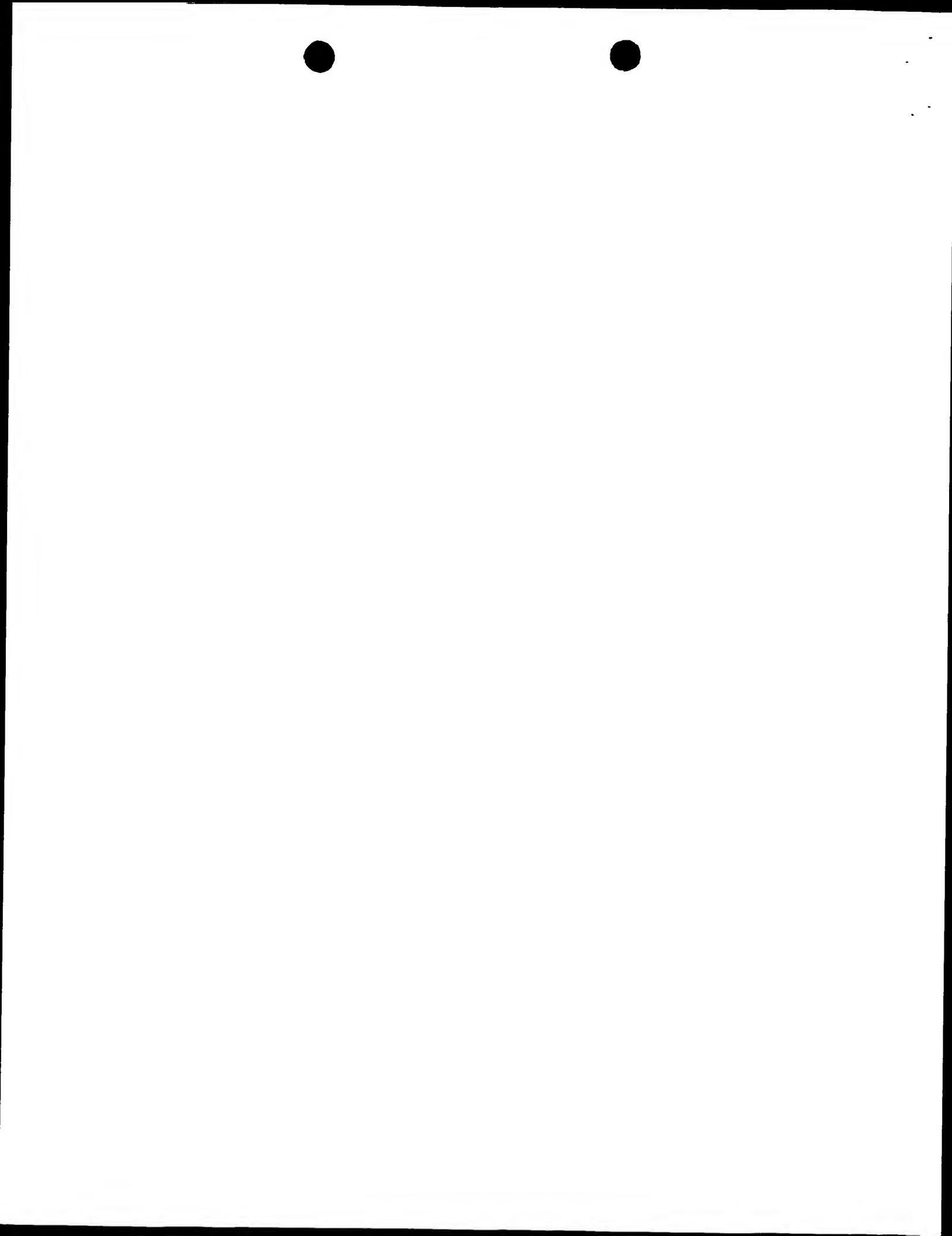
## 2.5 Hair rinse No. 5

	Components	% by weight
	C <sub>16-18</sub> fatty alcohol	3.0
20	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl di- methyl glycine, 30% aqueous solution	8.0
	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
25	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

To prepare this hair rinse, the mixture of surfactants and polymer was introduced into the molten fat phase and emulsified therein. The wet combability of hair treated with this rinse was excellent.

## 2.6 Hair shampoo No. 1

	Components	% by weight
35	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	50.0
	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl di-	



methyl glycine, 30% aqueous solution	10.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
Water	ad 100

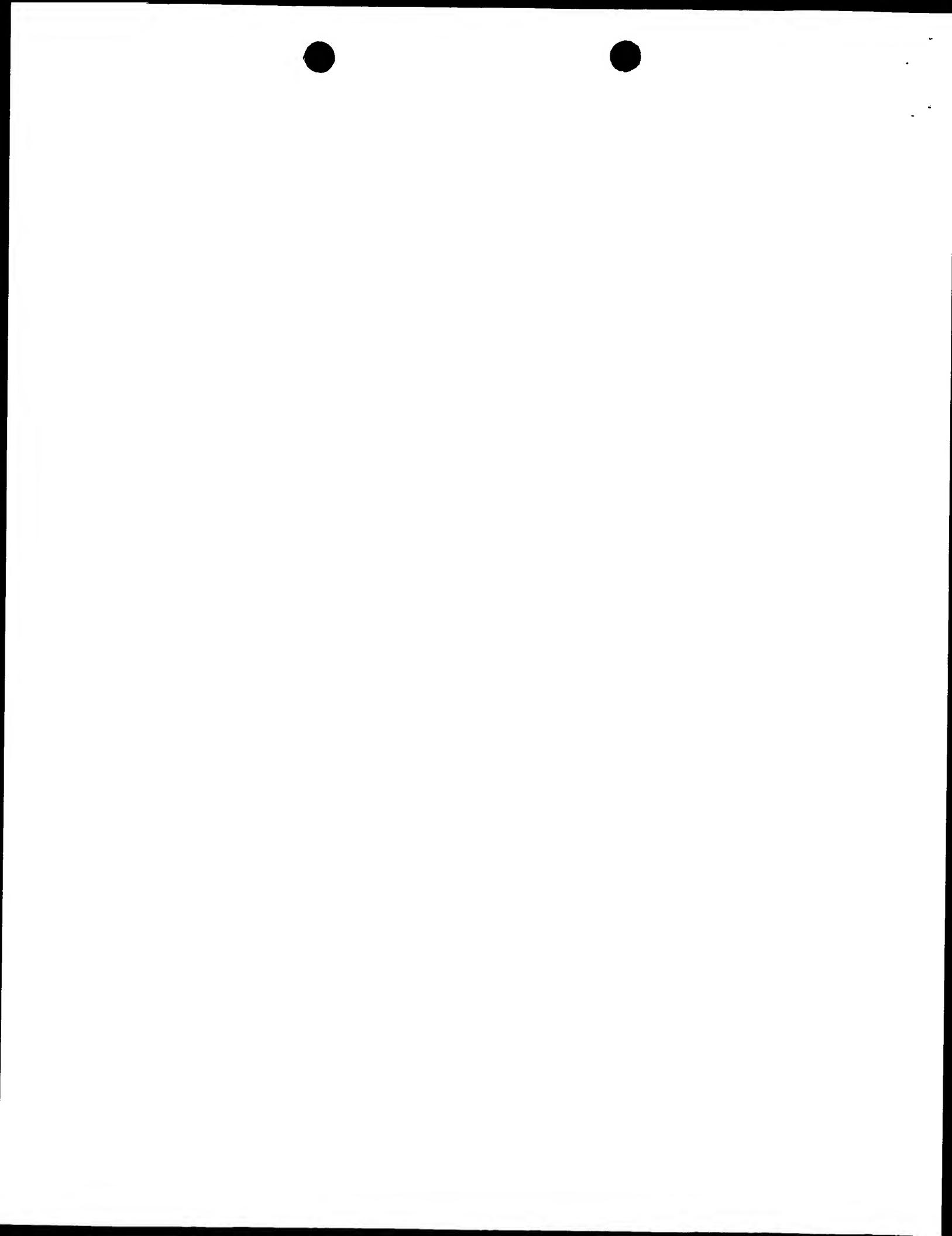
5 The wet combability of hair shampooed with this preparation was excellent.

### 2.7 Hair shampoo No. 2

		% by weight
10	Components	
	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	45.0
	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	15.0
15	Akypo® RLM 100 NV <sup>3</sup>	5.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100
20	<sup>3</sup> Aqueous solution of C <sub>12-14</sub> alkyl-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>10</sub> -CH <sub>2</sub> -COONa, 22% active substance (CHEM-Y)	

This shampoo not only freed the hair from soil and grease, it also had a distinct conditioning effect on wet hair and left dry hair with body and volume.

25 To quantify the effect obtained by the polymer, a 15 cm long strand of hair (2 g) was wound onto a glass tube having a external diameter of 1.7 cm, fixed and treated with 0.2 g of the shampoo. The hair strand was then rinsed with water and dried. A measure of the stability of the curl 30 obtained after withdrawal of the glass rod is the curl retention value. The curl retention value is defined as [(l-l<sub>x</sub>)/(l-l<sub>0</sub>)] \* 100% where l is the length of the hair strand (15 cm), l<sub>0</sub> is the length of the hair curl immediately after drying and l<sub>x</sub> is the length of the hair curl after 35 storage for 48 h under constant conditions (30°C/40% relative air humidity) in a drying cabinet. The curls



treated with the shampoo according to the invention had a curl retention value of 94.7% whereas curls treated with a similar shampoo to which polymer P1 had not been added showed a curl retention of only 87.1%.

5

### 2.8 Hair shampoo No. 3

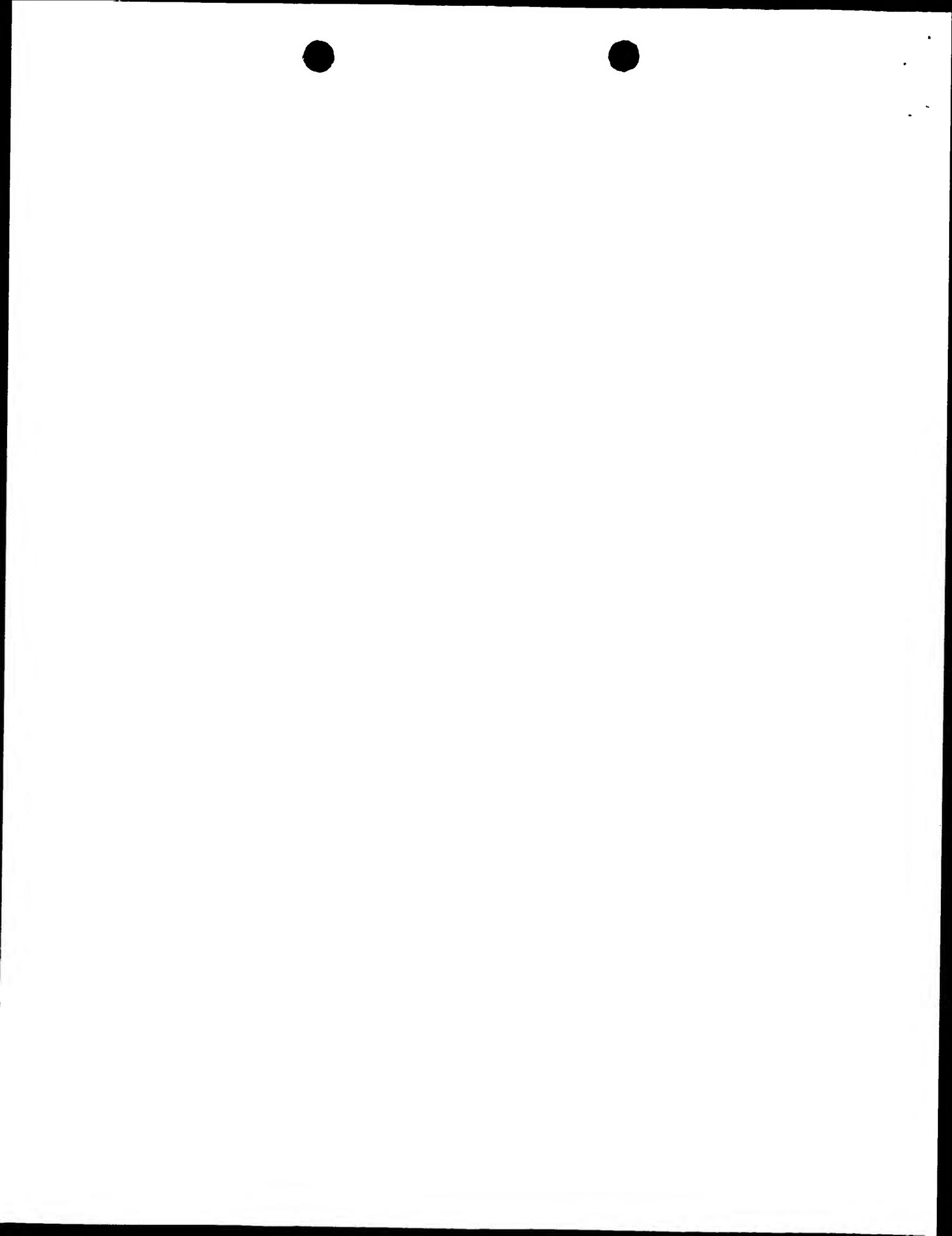
	Components	% by weight
	Texapon® K14 S spez.	15.0
10	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
15	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty acid	1.0
	Alkyl glucoside APG-600	4.0
	Dehyton® CB <sup>5</sup>	9.7
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100
20	<sup>4</sup> Aqueous solution of RO(Z) <sub>x</sub> with Z = glucose, x = 1.4 and R = n-alkyl(C <sub>12-14</sub> ), (50% active substance) (HORIZON)	
25	<sup>5</sup> Aqueous solution of a fatty amine derivative of betaine structure, CTFA name: coco-betaine (approx. 31% active substance, approx. 6.5% NaCl) (HENKEL)	

The shampoo is clear and colorless. This shampoo had an excellent conditioning effect on the hair.

30

### 2.9 Hair shampoo No. 4

	Components	% by weight
35	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty	



	acid	1.0
	Dehyton® CB	10.0
	Eucarol® TA <sup>6</sup>	20.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
5	Water	ad 100

<sup>6</sup> Aqueous solution of sodium laureth-7-tartrate, 25% active substance (ROL)

10 This clear shampoo was distinguished in particular by an excellent conditioning effect coupled with a good cleaning effect.

#### 2.10 Hair shampoo No. 5

15	Components	% by weight
	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name:	
20	disodium laurethsulfosuccinate	15.0
	Dehyton® CB	12.0
	Alkyl glucoside APG-600	4.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
	Water	ad 100

25 This clear shampoo left the shampooed hair with very good wet combability.

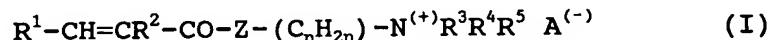


## CLAIMS

1. Water-based hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers, characterized in that the zwitterionic polymers are essentially made up of

5

A) monomers containing quaternary ammonium groups corresponding to general formula (I)



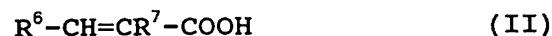
10

in which  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another represent hydrogen or a methyl group and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  independently of one another represent  $C_{1-4}$  alkyl groups,  $Z$  is an NH group or an oxygen atom,  $n$  is an integer of 2 to 5 and  $A^{(-)}$  is the anion of an organic or inorganic acid

15

and

20 B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



25

in which  $R^6$  and  $R^7$  independently of one another are hydrogen or methyl groups.

30

2. Preparations as claimed in claim 1, characterized in that the zwitterionic polymers consist of monomers of type (A) and monomers of type (B) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

35

3. Preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in the monomers of type (A),  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are methyl groups,  $Z$  is an NH group and  $A^{(-)}$  is a halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ion.



4. Preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the monomer of type (A) is acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride.
5. Preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the monomer of type (B) is acrylic acid.
- 10 6. Preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain the zwitterionic polymers in quantities of 0.1 to 10% by weight and more particularly in quantities of 1 to 5% by weight, based on the preparation as a whole.
- 15 7. Preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they contain at least one surface-active compound selected from the group of anionic, zwitterionic, amphoteric and nonionic surfactants.
8. Preparations as claimed in claim 7, characterized in that they contain the surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.
- 20 9. Preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they have a pH value of 4 to 10 and, more particularly, 5 to 9.
10. Preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they are formulated as shampoos or rinses.
- 25 11. The use of the preparations claimed in any of claims 1 to 10 for the treatment of hair.

